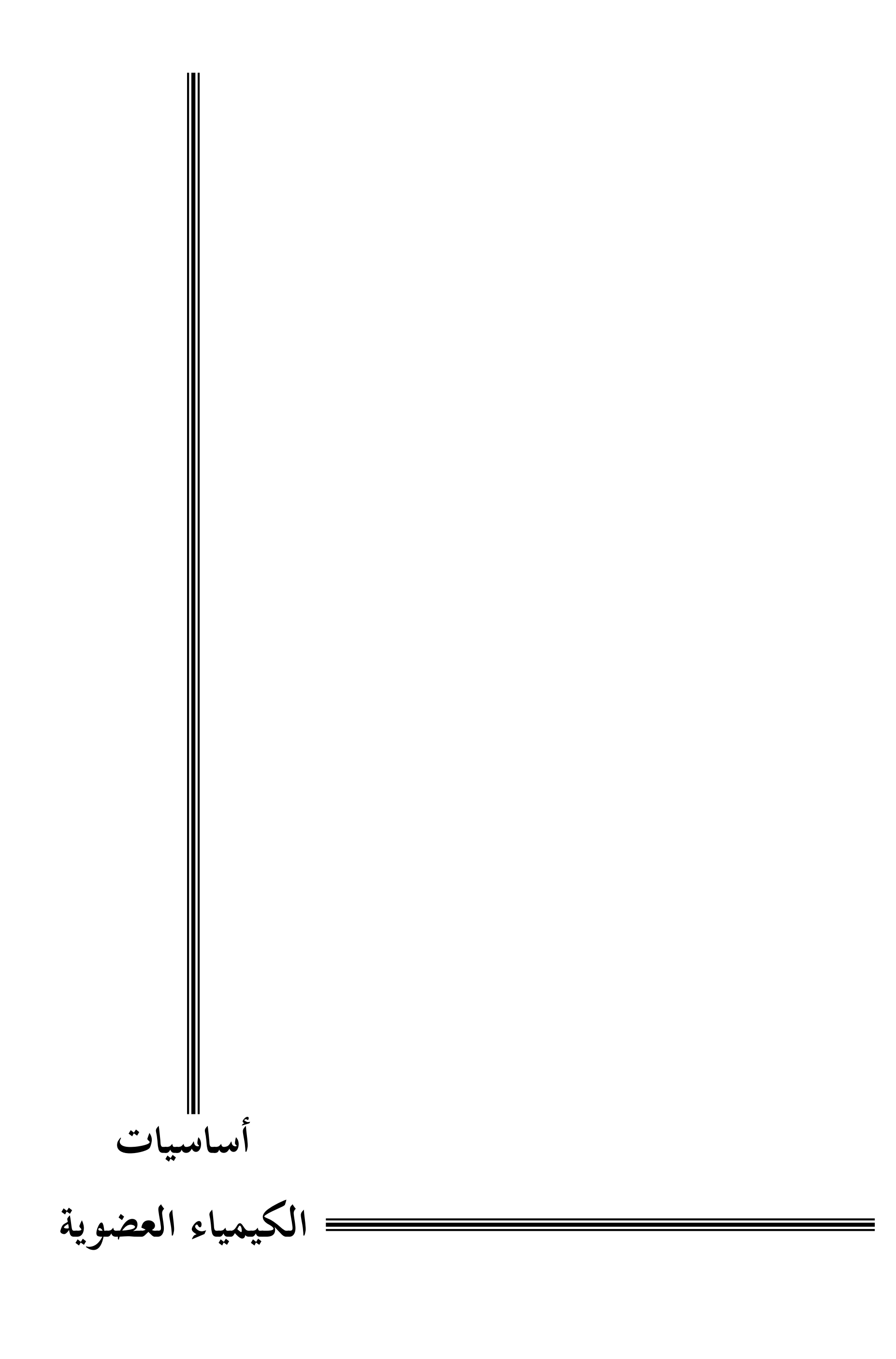


أساسيات

الكيمياء العضوية



" رَبَّنَا لا تُؤَاخِذْنَا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَخْطَأْنَا "

" سورة البقرة : الآية 286 "

" صدق الله العظيم "

أساسيات الكيمياء العضوية

الأستاذ الدكتور

محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

2010 م



الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي

الكتاب : **أساسيات الكيمياء العضوية**

المؤلف : **الأستاذ الدكتور محمد مجدى واصل**

رقم الطبعة : الأولى

تاريخ الإصدار : **2010** م

حقوق الطبع : محفوظة للناشر

الناشر : **الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعى**

العنوان : **82** شارع وادى النيل المهندسين ، القاهرة ، مصر

تلفاكس : **33034 561 (00202) 012/1734593**

البريد الإليكترونى: **j_hindi@hotmail.com**

رقم الإيداع : **2525 / 2010**

الترقيم الدولى : **2 - 47 – 6149 – 977**

إهداء

إلى روح أبي وأمى.....

الى زوجتى وأولادى .....

الى أحفادى .....

(نور الدين ، ومحمد ، وجنى ، وحنين ، وروان)

إلى كل الباحثين والدارسين ....

في مصر والعالم العربي ....

أ . د محمد مجدي واصل

اللهم ذكرني ما نسيت ،

وعلمني ما جهلت ،

وانفعني بما علمتني ،

يـــــــــــــــارب

- **سهل أن تعجب بالبدر المكتمل وصعب أن ترى الجزء الأخر من الـــصورة**
- **سهل أن تتمتع بأيام حيـــاتك وصـــعب أن تكـــسبها قيمـــة حقيقيـــة**
- **سهل أن تعد احدهم بأمر مـــا وصـــعب أن تفـــي بوعـــدك بـــإخلاص**
- **سهل أن تنتقد أخطاء الآخرين وصعب أن تدرك أخطائـــك الشخـــصية**
- **سهل أن تجرح شخصاً يحبـــك وصعب أن تداوي الجراح التي ألمـــت بـــه**

المقدمـــــة

تتميز المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية بأنها أقـــل ثباتـــاً منـــها، ولسهولة تغيرها عند التسخين ، وقابليتها للاشتعال . إلا أنه لا يمكن وضع حـــد فاصل بين المركبات العضوية وغير العضوية استناداً إلي هذه السمات ، كـــذلك توجد في الكيمياء العضوية مجموعات من المواد متشابهة في التركيـــب والـــسلوك الكيميائي وهي المواد المتشاكلة .

كما أن للكربون قدرة علي تكوين عدد كبير جداً من المواد باتحـــاده مـــع الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين ، وتتميـــز مركبـــات الكربـــون بظـــاهرة الأيزوميرية ، وهي ظاهرة نادرة في المركبات غير العضوية . وهكذا فإن وجـــود ذرات الكربون في المركبات يجعلها تتميز عن مجموعة المركبات التي لا تحتوي علي الكربون .

ويعتقد أنه لتحديد انتماء مادة إلي المواد العضوية يكفي وجود الكربون فيها، حيث أن كل الأجسام التي تحتوي علي الكربون يجب أن تدخل في نطاق الكيمياء العضوية ، أو بالأحرى يجب أن تسمي الأخيرة بكيمياء المركبـــات الكربونيـــة ، وبعد أن وضعت نظرية البناء الكيميائي سميـــت الكيميـــاء العـــضوية بكيميـــاء الهيدروكربونات ومشتقاتها ، وهذا التحديد يشير إلي قدرة الكربون علي تكـــوين سلاسل من ذرات الكربون – كربون وإلي وجود الهيدروجين في أغلب الجزيئات العضوية إلي قدرة الهيدروجين علي الاستبدال وذلك بدخول ذرات أخري مختلفة مكانه مثل الهالوجينات والفسفور والنتروجين والكبريت والأكسجين .

وهكذا تشكل الكيمياء العضوية قسماً خاصاً في علم الكيمياء ، وتحدد الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد العضوية وكذلك تركيبها حسب وجود ذرات الكربون فيها ، ولقد وجد أن أكثرية المواد العضوية الطبيعية مركبات معقدة ، ألا أنه أمكن التعامل مع مواد أبسط تركيباً مثل كحول الايثيل وحمض الخليك والبترين وغيرها ، والتي أمكن الحصول منها علي مركبات كثيرة جديدة لا توجد في الطبيعة الحية ، وهكذا تحولت الكيمياء العضوية من علم خاص بالمواد ذات الأصل العضوي إلي علم من المواد التي يحصل عليها بالتخليق .

ويرتبط تاريخ الكيمياء العضوية إرتباطاً وثيقاً بتاريخ المجتمع الإنساني وبظهور متطلبات جديدة وببناء قطاعات صناعية جديدة ، فالكحولات وحمض الخليك هي من منتجات الصناعات الغذائية ودراسة ظاهرة التخمر واستخدام منتجات هذه الصناعة منحا الكيميائيين مواد متوفرة أمكن منها تحضير مواد صناعية كثيرة مفيدة ، كما أدت صناعة الشحوم والصابون إلي تطوير كيمياء المركبات العضوية .

وهكذا نجد أن الكيمياء العضوية أصبحت المصدر الرئيسي لتخليق عدد لا يحصي من المواد العضوية التي يستفاد منها في أغراض كثيرة ، ومنها جاءت الأهمية القصوي لوضع هذا الكتاب " أساسيات الكيمياء العضوية " والذي إشتمل علي الأبواب التالية (مقدمة الكيمياء العضوية – الترتيبات وتأثير المجموعة المجاورة – الأنيونات الكاربونية – الكيمياء المجسمة – الآلكانات – الآلكينات – الآلكاينات – هاليدات الألكيل والأريل – الكحولات والفينولات – الألدهيدات والكيتونات – الأحماض الكربوكسيلية – الأمينات – مشتقات الأحماض الكربوكسيلية – الكاربوهيدرات – كيمياء المركبات الاليفاتية الحلقية .

ولقد تم استخدام العديد من الأساليب الحديثة التي تجعل المادة العلمية سهلة الفهم والاستيعاب ، حيث تم شرح الموضوعات بطريقة سلسة ومنظمة حتي يسهل فهمها بالاضافة الي وجود مجموعة من الأسئلة في نهاية كل باب وكذلك المصطلحات العلمية الهامة . وأسأل الله عز وجل أن أكون قد وفقت إلي وضع هذا المقرر في الصورة المناسبة ، وأن يكون هذا الكتاب " أساسيات الكيمياء العضوية " إضافة إلي المكتبة العلمية العربية ، والتي أدعو الله دائماً أن تكون ذاخرة بكل فروع العلوم باللغة العربية .

والله ولي التوفيق .

أ . د. محمد مجدي واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم – جامعة الأزهر

الباب الأول
مقدمـة الكيميـاء العضويـة

البـــاب الأول

مقدمـــة الكيميـــاء العضويـــة

التر ابط والشكل في المركبات العضوية :

نجد أن المركبات العضوية عموماً تكون ذات أبعاد ثلاثية بمعني انه لا تقع جميع الذرات المكونة في مستوي واحد وهذا ينشاء بسبب كون ذرات الكربون المشبعة (بمعني الروابط مع أربع ذرات أخري) عوضت بــشكل رباعي السطوح كما هو موضح في الشكل التالي :

H | H ▬ C ... H | H	Cl | Cl ▬ C ...Cl | Cl	H | Cl ▬ C ... Cl | Cl

الزوايا بين الروابط في بعض التراكيب البسيطة ذات الشكل رباعي السطوح

كما إن المركبات المتماثلة فقط مثل الميثان وربــاعي كلوروميثـــان تكون تماماً بشكل رباعي السطوح وتكون قيمة كل من الزوايـــا التـــي بـــين الروابط تساوي (**109.5°**) وفي مركبات مثل البروبان وثلاثي كلورو ميثـــان تشذ الزوايا بين الروابط قليلاً عن القيمة .

ويعتقد بأن سبب هذا يرجع إلي وجود مجاميع ترغم بعــض زوايـــا الروابط علي الاتساع وتعتمد أطوال الروابط علي :

1- الذرات المترابطة   2- طبيعة الرابطة

بحيث تكون الأطوال لنفس النوع من الذرات ثابتة تقريباً فمثلاً الروابط C-C ، C-H وكذلك C-Cl تكون **(1.54^o ، 1.9^o ، 1.78^o)** بيكومتر علي التوالي . وحيث إن وحدة أطوال الروابط تقاس بالانجستروم **(A°)** **(10^{-10}** متر = **A°)** وبمعرفة الزوايا بين الروابط وأطوال الروابط فقط يمكن بناء نموذج للجزيئات العضوية المعقدة نسبياً وتتوفر أنواع عديدة من النماذج الصناعية للجزيئات العضوية .

الصيغ الالكترونية للجزيئات :

يشير رمز العنصر إلي عدد البروتونات والنيوترونات والالكترونات الموجودة في ذرة ذلك العنصر ويفضل عند كتابة الصيغ الالكترونية تمثيل الالكترونات بنقاط . كما إن عدد الالكترونات في غلاف تكافؤ معظم العناصر يساوي العدد الذري حيث يمثل موقع المجموعة التي ينتمي إليها العنصر في الجدول الدوري .

فنجد أنه عند تكوين المركبات التساهمية يجب أن يتحد عدد مناسب من ذرات العنصر أو ذرات العناصر المختلفة بحيث يصبح إلكترونان حول ذرة الهيدروجين وثمانية حول كل من : الأوكسجين ، الكربون ، النتروجين ، الهالوجين ، الكلور ، البروم ، الفلور ، اليود .

ومن المعلوم إن معظم أغلفة المركبات العضوية لها تكافؤ مشبع بثمانية الكترونات ، ويلزم احياناً وجود رابطة مزدوجة أي أربعة الكترونات أو رابطة ثلاثية أي ست الكترونات بين الذرتين لكي يصبح لكل من غلافها ثمانية الكترونات كما في صيغة فلوريد الهيدروجين والكحول .

$$\mathbf{H\ \overset{\times}{\bullet}\ddot{\underset{\bullet\bullet}{F}}:} \qquad \text{أو} \qquad \mathbf{H-\ddot{\underset{\bullet\bullet}{F}}:}$$

$$\mathbf{R\ \overset{\times}{\bullet}\ddot{\underset{\bullet\bullet}{O}}\overset{\times}{\bullet}H} \qquad \text{أو} \qquad \mathbf{R-\ddot{\underset{\bullet\bullet}{O}}-H}$$

ويستحسن استعمال الصيغ المختصرة : (H – F,R – OH) ولحامض الكبريتيك والفسفوريك الصيغ الآتية :

$$HO-\overset{\overset{:\ddot{O}:}{\uparrow}}{\underset{\underset{:\ddot{O}:}{\downarrow}}{\ddot{S}}}-OH$$

حامض الكبريتيك

$$:\ddot{O}-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{P}}-OH$$

حامض الفوسفوريك

ومن الملاحظ إن ذرة الكبريت والفسفور تجهز كلا من الكتروني الرابطة في اثنين من روابط الكبريت والأوكسجين والكتروني الرابطة في واحدة من روابط الفسفور – الأوكسجين ولأول اوكسيد الكربون وثاني اوكسيد الكربون الصيغ الآتية :

$$\ddot{\underset{..}{C}} = \ddot{\underset{..}{O}} \qquad {}^{\times}_{\times}\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{C}}{}^{\times}_{\times}\ \ddot{\underset{..}{O}}$$

$$\ddot{\underset{..}{O}} = \ddot{C} = \ddot{\underset{..}{O}} \qquad :\ddot{\underset{..}{O}}{}^{\times}_{\times}\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{C}}{}^{\times}_{\times}\ddot{\underset{..}{O}}:$$

وفي هذه الصيغ يجب أدخال رابطتين مزدوجتين بين كل من ذرة الكربون والأوكسجين لكي يكون لكل منهما غلاف مشبع بثمان الكترونات . أمثلة علي ذلك :

$$H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-H \qquad \text{ميثان Methane} \qquad \begin{matrix} & H & \\ H & {}^{\times}_{\bullet}\overset{\times\bullet}{\underset{\times\bullet}{O}}{}^{\times}_{\bullet} & H \\ & H & \end{matrix}$$

$$Cl-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-Cl \qquad \text{كلوروفورم Chloroform} \qquad \begin{matrix} & H & \\ Cl & {}^{\times}_{\bullet}\overset{\times\bullet}{\underset{\times\bullet}{O}}{}^{\times}_{\bullet} & \ddot{\underset{..}{Cl}} \\ & Cl & \end{matrix}$$

H H
H : Ö : Ö : H
H H

ايثان
Ethane

H H
H – C – C – Cl
H H

يتبين من صيغ الايثان أن لـــذرة الكربـــون قابليـــة علـــي تكـــوين روابط تساهمية ليس فقط مـــع ذرات العناصـــر الاخـــري بـــل مـــع ذرات الكربون نفسها . وليس هناك حد معين لعدد ذرات الكربـــون التـــي يمكنهـــا إن تدخل في تكوين سلسلة ما من الناحية النظرية وقـــد تكـــون متفرعـــة أو حلقية متجانسة وغير متجانسة . وهذا يسمح بوجود إعداد كبيرة جـــداً مـــن المركبات العضوية .

<u>الروابـــط الكيميائيـــــــة (Chemical bonds) :</u>

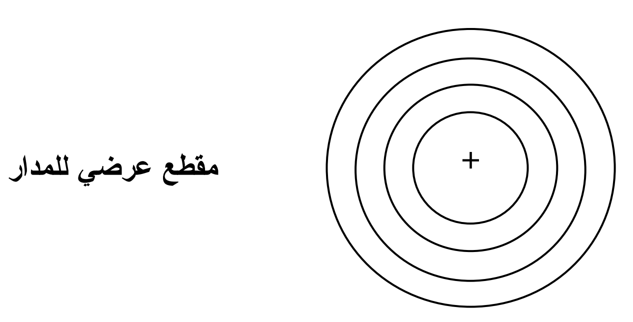
<u>المدارات الذرية (Atomic Orbitals) :</u>

وللتعرف علي الخواص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات علينا التعرف علي طبيعة الروابط فيها . حيث يجب أن نبدأ بوصف الروابط وكذا وصـــف الالكترونات التي يتم اتحاد الذرات بواسطتها .

ولقد حاول الكثير من الباحثين اشتقاق معـــادلات رياضـــية تـــربط خـــواص الالكترونـــات بطاقتـــه وكانـــت أهمهـــا معادلـــة شـــرودينجر (**Schroidenger**) التي أمكن بحلها تعـــين احتمـــال وجـــود الإلكتـــرون في نقطة معينة في الفضاء .

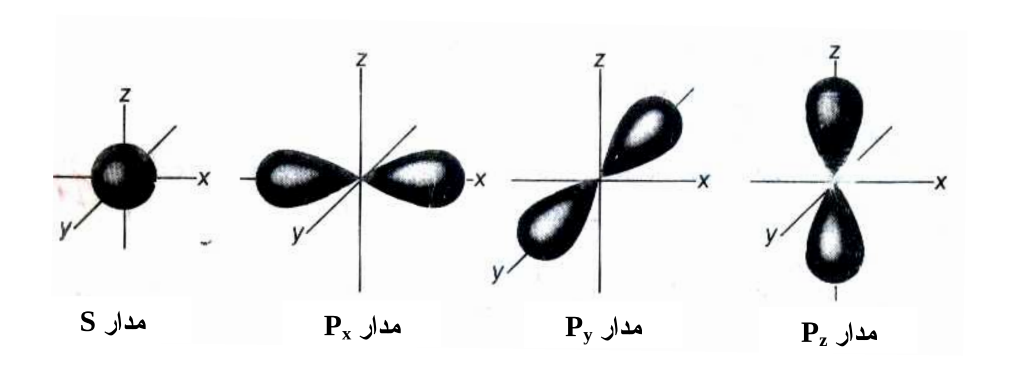
فإذا أمكن حساب احتمال وجود إلكترون في كل نقطة حـــول النـــواة تظهر منطقة قرب النواة يكون احتمال وجود الإلكترون فيها بأعظمه حيـــث تعرف هذه النقط بالمدار الذري للإلكتـــرون . ويعتقـــد إن المـــدار الـــذري للإلكترون يأخذ شكل هذه المنطقة ذات الاحتمال العالي .

فإذا تصورنا الإلكترون كـسحابة سـالبة فـان الـسحابة تكـون اكثف في غلافهـا الأول ، فالمنطقـة التـي تـصفها معادلـة شـرودينجر والتي يكون احتمال وجود الإلكترون فيهـا علـي اعظمـة تكـون بـشكل كرة متناظرة حول النواة وتـسمي مـدارات **(S)** وتكـون كرويـة الـشكل كما يلي :



مقطع عرضي للمدار

وعندما يكون الإلكترون في الغـلاف الثـاني لـذرة الهيـدروجين توجد أربعة حلول لمعادلـة شـرودينجر . تـصف هـذه الحلـول أربعـة مدارات ذرية مختلفـة للإلكتـرون احـدهما هـو المـدار **(2S)** الكـروي الشكل ويصف كل من الحلـول الـثلاث الاخـري منطقـة تأخـذ شـكل جرسين متحدين في القاعدة حيث تقع النواة بينهمـا وتـسمي بمـدارات **P** ويرمز لها بـــ P_x,P_y,P_z



مدار S **مدار P_x** **مدار P_y** **مدار P_z**

<u>الروابط الجزيئية والمدارات الجزيئية :</u>

ثبت أن المدار الذري لا يستطيع استيعاب أكثـــر مـــن إلكتـــرون أو إلكترونين ويمكـــن لـــذرتين لكـــل منهمـــا مـــدار ذري واحـــد إن يوحـــدا مداريهما الذريين لتكوين مدار جزيئي . ولكي يتم ذلـــك يجـــب إن تتقـــارب الذرتان بالاتجاه الذي يجعل الإلكترون المنفـــرد للـــذرة **(A)** منجـــذباً بقـــوة من قبل نواتي الذرتين **(B,A)** والإلكترون المنفرد للذرة **(B)** منجـــذباً بقـــوة من قبل تلك النواتين .

بمعني إن المدار الذري للـــذرة الثانيـــة لأحـــدي الـــذرتين يتـــداخل مع المـــدار الـــذري للـــذرة الثانيـــة وهكـــذا تتكـــون الرابطـــة التـــساهمية وهي الرابطة التـــي يهـــب منهـــا كـــل مـــن الـــذرتين الكترونـــاً واحـــداً للمـــدار الجزيئـــي ويمكـــن تـــصويره كـــسحابة ســـالبة تحـــيط بـــالنواتين كما يلي :

H H ⟶ H H ⟶ H : H

A B A – B

<u>المـــدارات الذريـــــة المهجنـــــة :</u>

إذا فرضـــنا أن الـــروابط التـــساهمية بـــين العناصـــر الخفيفـــة تتكـــون مـــن تـــداخل مـــدارات مـــن نـــوع **P,S** ، فقـــد وجـــد ان الخواص المتوقعة لكثير مـــن هـــذه الـــروابط لا تـــشبه خـــواص الرابطـــة الفعلية في الجزيئة .

ومع ذلك يمكن إيجاد علاقـــة مـــن الخـــواص المتوقعـــة للرابطـــة وخواصها الفعلية إذا وضحنا المدار الجزيئـــي باســـتعمال مـــدارات ذريـــة

مهجنة . والمدارات الذرية المهجنة هي مدارات تحصل علي خواصها من جمع المدارات **(S,P,d,f)** .

ويمكن وصف معظم المركبات العضوية بأستعمال ثلاث من هذه المدارات المهجنة وهي **SP^3 , SP^2 , SP** . فالوصف الرياضي لمدار **SP^3** المهجنة يحدث بجمع الأوصاف الرياضية لمدار **(SP^3)** ومدارات **(P) (P_x , P_y , P_z)** وبطريقة مماثلة يعتبر **(SP^2)** هجينا من مدار**(S)** ومداري **(P_y, P_x)** .

كما يعد المدار **(SP)** هجينا من مدار **(S)** ومدار**(P_x)** ويكون الترتيب الالكتروني لغلاف ذرة الكربون الخارجي في حالتها الاعتيادية هو :

C	**1S**	**2S**	**2Px**	**2Py**	**$2P_z$**
	↑↓	↑↓	↑	↑	

ومنه يستدل علي ان ذرة الكربون قادرة علي تكوين رابطتين فقط غير ان المعروف ان الكربون قادر علي تكوين مركبات يكون فيها رباعي التكافؤ ولغرض تحقيق ذلك ينتقل إلكترون من المدار **(2S)** إلي المدار **($2P_z$)** . وبذلك يحدث الترتيب الالكتروني التالي الذي يسمح لذرة الكربون بتكوين أربع روابط منفردة . وتتداخل المدارات الأربعة هذه وتتهجن مكونة أربعة مدارات جديدة متكافئة في الحجم والشكل .

C	**1S**	**2S**	**2Px**	**2Py**	**$2P_z$**
	↑↓	↑	↑	↑	↑

وترتب نفسها حول ذرة الكربون بشكل رباعي السطوح بحيث تكون الزوايا الأربعة متساوية **(109.5°)** وتعرف هذه المدارات **(SP^3)** كما في الشكل التالي :



وتستعمل ذرة الكربون مـــداراتها الذريـــة (SP^3) لتكـــوين روابـــط منفردة عن ارتباطهـــا بـــأربع ذرات أخـــري كمـــا فـــي الميثـــان (CH_4) فـــإذا ارتبطـــت ذرة الكربـــون بـــثلاث ذرات أخـــري كمـــا فـــي الفورمالديهيد (CH_2O) فأنهـــا تـــستعمل مـــدارات (SP^2) بالإضـــافة إلـــي مدار (P) واحد لتكوين روابطها .

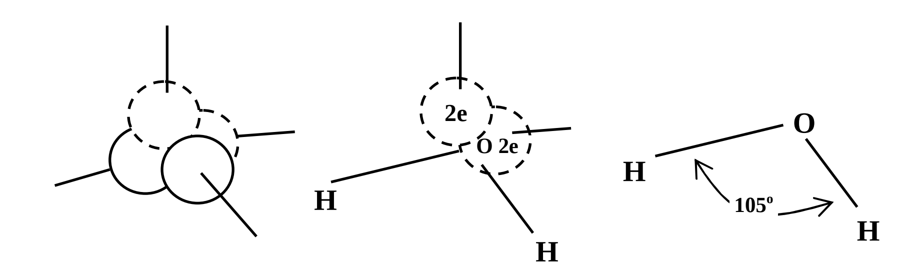
وإذا ارتبطت ذرة الكربون بذرتين أخرتين كما في الاثيلين (C_2H_2) فإنها تستعمل مدارات (SP^3) المهجنة عند ارتباطهـــا بـــثلاث ذرات أخـــري بروابط منفردة كما في الامونيا (NH_3) .

مميـــزات الرابطـــــة التساهميـــــة :

تتميز الرابطة التساهمية بما يلي :

(أ) زاوية الرابطة التساهمية :

نجد أن زاوية الرابطة التساهمية المتكونة من اتحاد ذرتي هيدروجين مع ذرة أوكسجين ، هي الزاوية الناتجة مـــن اتحـــاد مـــداري (S) لـــذرتي الهيدروجين مع مدار (SP^3) لذرة الأوكسجين والشكل التالي يوضـــح عمليـــة تكوين زاوية الرابطة في جزيئة الماء .



<u>(ب) طـــــول الرابطـــــة :</u>

يمكن تعريف طول الرابطة التساهمية بأنها المسافة بين نواتي ذرتين مرتبطتين برابطة تساهمية حيث ان طول الرابطة بين هاتين الذرتين ثابـــت بغض النظر عن طبيعة الذرات الاخري المرتبطة بتلك الذرتين فطول رابطة الكربون– الكلور في رابع كلوريد الكربون **(CCl_4)** هو **(1.76)** انجـــستروم والجدول التالي يدرج أطوال بعض الروابط التساهمية .

الرابطة	الطول	الرابطة	الطول
H – H	0.75	C – H	1.09
C – C	1.54	C – Cl	1.78
C = C	1.34	C – N	1.47
C ≡ C	1.20	C – O	1.43

<u>جـ- طاقــــة الرابطــــة :</u>

تعرف طاقة الرابطة بأنها الطاقة اللازمة لتفكيك الجزيئية إلي ذراتها . فلتفكيك مول واحد من الميثان نحتاج إلي **(97)** كيلو سعر وحسب المعادلة

$$CH_4 \rightarrow CH_3. + H . \Delta H = 97$$ كيلو سعر

والجدول التالي يعطي بعض الأمثلة علي طاقة الرابطة :

الرابطة	الطاقة	الرابطة	الطاقة
H – H	104	C – N	70
O – H	110	C – Br	66
C – H	100	C = C	146
N – H	93	C = C	199
S – C	82	C ≡ N	204
C – C	84	C = O	174
C - C	79	C = N	143

الرابطـــــة الأيونيـــــة :

تتكون الرابطة الأيونية من انتقال الالكترونات من ذرة أكثر فلزيـــة إلي أخري اقل فلزية وترجع القوة التي تربط الايونين إلـــي التجـــاذب بـــين شحنتيهما المتعاكستين . ونجد أن الفرق بين الرابطة التساهمية والايونية هو ان الرابطة التساهمية موجهة أي أنها تتكون في الاتجاه الذي يجعل التـــداخل بين المدارات علي اعظمه .

وبعكس الرابطة الأيونية ، التي فيها ينجـــذب كـــل ايـــون موجـــب نحو جميع الايونات السالبة المحيطة به وبالعكس . وتؤثر الروابط الأيونيـــة في الخواص الفيزيائيـــة والكيميائيـــة كنقطـــة الانـــصهار ونقطـــة الغليـــان وقابلية الذوبان أكثر ممـــا تـــؤثر الـــروابط التـــساهمية التـــي قـــد تكـــون موجودة معها في نفس المركب . ويـــستفاد مـــن الفـــروق فـــي الخـــواص الفيزيائيـــة للمركبـــات التـــساهمية والايونيـــة مـــن فـــصل بعـــضها عـــن بعضها الآخر .

السالبيــــة الكهربائيــــة :

لقد فرضنا أن زوج الالكترونات للرابطة التساهمية يقع وسطا بــين الذرتين فيما إذا كانت الذرتين متشابهتين في السالبية الكهربائية ولكن عنــدما تتكون رابطة تساهمية بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية لا تــصح هذه الفرضية لان اشتراك الكترونات الرابطة التساهمية من قبل الذرتين لــم يعد متساوياً .

وتعرف الــسالبية الكهربائيــة بأنهــا قــدرة الــذرة ذات الــسالبية الكهربائية الاعلي علي جذب الالكترونات نحوهــا . ويكــون نتيجــة ذلــك إزاحة الشحنة السالبة نحو الذرة الأكثر سالبية كهربائية واكتساب هذه الــذرة شحنة سالبة جزئية .

بينما تكسب الذرة ذات السالبية الكهربائية الأقل شحنة موجبة جزئية . تزداد السالبية الكهربائية بازدياد العدد الذري إذا سرنا من اليسار إلي اليمين في صف أفقي من العناصر في الترتيب الدوري ولكنها تقل إذا ســرنا مــن الاعلي إلي الأسفل .

C < N < O < F

I < Br < Cl < F

ازدياد السالبية الكهربائية ⟶

الجزيئــــات القطبيــــة :

كثير من الجزيئات لها أطراف موجبة وأخري سالبة لذلك تعد هــذه الجزيئات قطبية . ولكي تكون الجزيئة قطبية يجب ان تحتوي علي رابطــة قطبية أو أكثر وان يكون اتجاه الروابط القطبية بحيث تنفصل مراكز الشحنات الموجبة والسالبة في الجزيئة .

فنجد أن ثاني اوكسيد الكربون لـــه رابطتـــان تـــربط الأوكـــسجين بالكربون تتصفان بالقطبية ولكن الجزيئة ككل غير قطبية لانطبـــاق مراكـــز الشحنات الموجبة علي مراكز الشحنات السالبة .

$$O^{\delta-} = O^{\delta+} = O^{\delta-}$$

ولكن في جزيئة الماء حيث ان رابطتي الأوكـــسجين – هيـــدروجين قطبيتان وان مركز الشحنة يقع بين ذرتي الهيدروجين مما يؤدي إلـــي عـــدم تطابق الشحنات لذا فأن جزيئة الماء قطبية .

$$H^{\delta+} \quad H^{\delta+}$$
$$O^{\delta-}$$

<u>القـــــوي البينيـــــة :</u>

وجد أنه بين الايونات السالبة والموجبة في المركبات الأيونية تجاذب الكتروستاتيكي كبير . فما هو نوع ومقدار قوي التجـــاذب بـــين المركبـــات التساهمية غير القطبية أو بين المركبات التساهمية القطبية . إذ انـــه تحـــت ظروف معينة يمكن اسالة غاز الميثان والهليوم

إذن لابد من وجود قوي تجاذب بين هذه الجزيئـــات غيـــر القطبيـــة ويستدل من درجة غليان الميثان (**-161.5**°م) علي انه يمكن التغلب علـــي هذه القوي بإضافة قليل من الطاقة ، أي ان قوة التجاذب هذه ضـــعيفة جـــداً ويطلق علي هذه القوي بقوي فاندرفال **(Vanderval)** .

وهنـــاك بالإضـــافة إلـــي قـــوي فانـــدرفال تجـــاذب قطبـــي **(Dipole – Dipole)** بين الجزيئات القطبية . ان تجاذب الأقطاب اكبر مـــن قوي فاندرفال ولكنها اصغر من القوي الكهربائية بين الايونات .

$$\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{F} \cdots \overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{F} \cdots \overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{F}$$

ويمكن الاستدلال علي حجم ونوع القوي البينية من درجة الغليـــان، كما ان هناك علاقة بين درجات الانصهار وقابلية الذوبان .

درجة الانصهار :

درجة الانصهار لمادة هي درجة الحرارة التي تصبح عندها المـــادة الصلبة في اتزان مع سائلها . إذ ان تحويل المادة الصلبة إلي سائل يتــضمن تحطيم القوي البلورية ولكل مادة نقية نقطة انصهار معينة .

درجـــة الغليـــان :

تعزي الفروق بين نقاط غليان المركبات المختلفة تحت شروط متماثلة إلي الفروق في القوي بين الدقائق في الحالة السائلة ففي أي مركب آيوني في حالته السائلة أي منصهرة توجد بين الايونات قوي تجاذب كهربائية عاليـــة ، يجب التغلب عليها عند تحويل السائل إلي بخار .

أما في حالة المركبات التــساهمية الــسائلة ، فـــأن القـــوي البينيـــة صغيرة ويلزم عندئذ درجة حرارة منخفضة نسبياً للتغلـــب عليهـــا ، لأنهـــا تحتاج فقط إلي كمية صغيرة من الطاقة . فكلوريد الصوديوم وهـــو مركـــب ايوني يغلي في **1413**°م بينما يغلي الميثان في **-161.5**°م .

قابليـــــة الذوبـــــان :

تتضمن إذابة مادة صلبة أو سائلة في مذيب معين انفصال جزيئـــات المذاب وتوزعها بين جزيئات المذيب ويجب تجهيز المحلول بطاقة للتغلـــب علي قوي التجاذب بين جزيئات المذاب لكي تحدث الإذابة .

أن ذوبان السكر في الماء ناتج عن استبدال قوي التجاذب بين جزيئات السكر من جهة والتجاذب بين جزيئات الماء من جهة أخري بقوي التجاذب من جزيئات السكر – جزيئات الماء .

ويتوقع ان تذوب الجزيئات أو المواد غير القطبية في المذيبات غير القطبية لان تكوين المحلول يتضمن استبدال قوي فاندرفال بمثلها في هذه الحالة . ولكن المواد القطبية لا تذوب في المذيبات غير القطبية لان الربح الصافي في قوي التجاذب اقل من الطاقة اللازمة للتغلب علي قوة التجاذب .

الصيغ التركيبية :

علي الرغم من ان المركبات العضوية تحتوي علي عناصر قليلة فإنها ربما تحتوي علي الكثير من هذه الذرات في الجزئي الواحد ولهذا السبب فأن الصيغ العضوية الجزئية قليلة الاستعمال في الكيمياء العضوية وكمثال علي ذلك ان هناك عدة مركبات عضوية معروفة لصيغة واحدة مثل **(C_2H_6O)** .

ونجد أن كل واحد من هذه المركبات لها خواص مميزة كدرجات الانصهار والغليان الي جانب خواص أخري يتميز بها هذا المركب عن المركب الأخر . أو ان الصيغة متماثلة ، فالاختلاف هنا فقط بترتيب الذرات في الجزئي . ويمكننا ان نوضح هذا الاختلاف في الترتيب بأستخدام الصيغ التركيبية .

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & \text{H} & & \\ & & | & & | & & \\ \text{H} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{O} - \text{H} \\ & & | & & | & & \\ & & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$$

كحول

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \text{H} & & & & \text{H} & & \\ & & | & & & & | & & \\ \text{H} & - & \text{C} & - & \text{O} & - & \text{C} & - & \text{H} \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{H} & & & & \text{H} & & \end{array}$$

ايثر

وكما ذكرنا سابقاً ، فان الكربون أكثر من غيره من العناصـــر لـــه القابلية للاتحاد أو تكوين روابط مع نفسه وهذه الروابط يمكن ان تساهم فـــي تكوين سلسلة مستمرة من ذرات الكربون أو متفرعة أو حلقية مع ملاحظة ان لذرة الكربون في كل صيغة هيكلية ، أربع روابط وهذه الصيغة البنائية تعطي معلومات علي أنواع الروابط الموجودة وعن الشكل الجزئي أكثر مما تعطيه الصيغ الجزئية .

C C C C C

C C C C C C

ولهذا السبب الموضح سابقاً يتثني لنا أن نقدر وجود أكثر من مركب واحد له نفس الصيغة الجزيئية .

التشابـــــه الايزوميـــــري :

هو وجود الكثير من المركبات المختلفة والتي لهـــا نفـــس الـــصيغ الجزيئية . وتعرف المركبات التي لها نفس الـــصيغ البنائيـــة بـــالايزومرات البنائية . ومثال علي ذلك هو المركب (C_5H_{12}) الذي لو رتبنا الذرات حسب القواعد المعروفة للتكافؤ لحصلنا علي عدد من المركبات المختلفة تماماً فـــي الخواص الكيميائية والفيزيائية .

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

<u>تمثيـــــل الصيـــــغ العضويـــــة :</u>

ان التمثيل الحقيقي للصيغ العضوية يحتاج إلي شكل ذي أبعاد ثلاثة . ولسهولة التعبير عن هذا التمثيل يمكن استخدام شكل ثنائي الأبعاد وكما هـــو موضح في المثال الآتي :

شكل ذو أبعاد ثلاث

شكل ثنائي الأبعاد

في الشكل الثنائي الأبعاد تكون الروابط التي تربط ذرات الكربون في نفس مستوي الورقة ، والخطوط العريضة المنقطة تمثل الروابط التي هـــي خلف مستوي الورقة ، أما الخطوط العريضة فتمثل الروابط التي أمام مستوي الورقة باتجاه القارئ ، أن هذا التمثيل يكون مفيداً في بعض من الحـــالات . ولكن في الاستعمالات الاعتيادية يمكن لهذه الصيغة ان تختــصر كمـــا فـــي الشكل الآتي :

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & | & & | & & | & & | & & | & \\
- & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - \\
 & | & & | & & | & & | & & | &
\end{array}
$$

ولابد للقارئ أن يتذكر أن هذه الصيغة مبسطة جداً .فإذا كان الجزئي هو **(C_5H_{12})** فيمكن ان يمثل كما يأتي :

$$
\begin{array}{ccccccccccccc}
 & & H & & H & & H & & H & & H & & \\
 & & | & & | & & | & & | & & | & & \\
H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\
 & & | & & | & & | & & | & & | & & \\
 & & H & & H & & H & & H & & H & &
\end{array}
$$

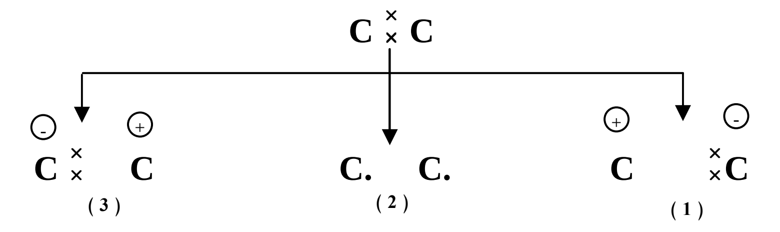
أو $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

أو : $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

أو : $CH_3(CH_2)_3CH_3$

الميكانيكية المحتملة لتفكك الرابطة التساهمية :

ان التفاعلات الكيميائية تتضمن تكسيراً أو تكوين روابط ، ولنأخذ بنظر الاعتبار الطرق الثلاثة المحتملة لتكسير الرابطة



عندما يكون التفكك طبقاً لـ (1 أو 3) فأن النواتج ستكون عبارة عن جسيمات مشحونة أو ما يسمي بالايونات ، بينما الانكسار تبعاً للطريقة **(2)** فأنه سينتج جزيئات متعادلة الشحنة تسمي بالشقوق الحرة **(Free radical)** كل منها يحتوي علي إلكترون منفرد (غير مزدوج) .

وفي التفكك الذي يحدث في التفاعلات العضوية هناك احتمـــال لأي من طرق التفكك المذكورة انفأ أن يحدث ان جميع هذه الأصناف تكون نشطة وغير مستقرة وعادة ما تتكون علي شكل مركبات وسطية خـــلال التفاعـــل وليس كمركبات نهائية .

ونجد ان الجذر الحر يحتاج إلي إلكتـــرون ليكمـــل مـــداره بثمانيـــة الكترونات ويتم استقراره بينما أيون الكربونيون يحتاج إلي إلكترونين ليكمل مداره بثمانية الكترونات حول نواه الكربون أي حالة الاستقرار .

ويعتمد ثبات ايون الكربونيوم والجذر الحر والكاربنيوم علي وجـــود مجاميع متصلة بذرة متصلة بذرة الكربون المركزية وهذه المجـــاميع تمتـــاز بقابليتها علي تثبيت الشحنة أو الإلكترون .

تصنيف المركبات العضوية :

بالنظر لوجود ما يزيد علـــي مليـــون مـــن المركبـــات العـــضوية سواء نواتج طبيعيـــة أو محـــضرة معمليـــاً ولـــسهولة دراســـة خواصـــها المختلفة ، قسمت هذه المركبات إلـــي مجـــاميع صـــغيرة الأعـــداد نـــسبياً واعتمـــد فـــي هـــذا التقـــسيم علـــي الأجـــزاء النـــشطة أو المجـــاميع الفعالة في الجزيئات .

فعند وجود مجموعة فعالـــة فـــي مركـــب عـــضوي مـــا تـــضفي عليه بعض الخواص المميـــزة لهـــذه المجموعـــة الفعالـــة بغـــض النظـــر عن موقع المجموعة في المركب كما يلي :

$$CH_3CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H - OH \qquad\qquad CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

حيث ان أيا من الصيغتين المذكورتين يمثل واحداً مـــن المركبـــات العضوية التي تحتوي علي مجموعة هيدروكسيل **(OH^-)** والتي تنتمي إلي الكحولات **Alcohols** .

وان تـــصنيفنا للمركبـــات العـــضوية ســـيبدأ بالمركبـــات التـــي تحتوي علي الكربون والهيـــدروجين ، ويليهـــا المركبـــات الحاويـــة علـــي مجموعة فعالة واحدة أو أكثر تحتـــوي علـــي النتـــروجين أو الأوكـــسجين أو أي عنصر آخر .

الهيدروكربونات :

ان المركبات العضوية تتكون من كربون وهيدروجين ويمكن تصنيفها إلي :

1- الهيـــدروكربونات المـــشبعة (الكانـــات أو البارافينـــات) (**Alkane** أو **Parafines**) وصيغتها العامة **(C_nH_{2n+2})**

2- الهيدروكربونات غير المـــشبعة ذات الرابطـــة المزدوجـــة (الالكينـــات أو الاوليفينات) **(Alkene Or Olefines)** وصيغتها العامة **(C_nH_{2n})**

3- الهيدروكربونات غير المـــشبعة ذات الرابطـــة الثلاثيـــة (الالكينـــات أو الاستيلينات) **(Alkene Or Acetylene)** وصيغتها العامة **(C_nH_{2n-2})**

4- المركبات الاروماتية العطرية (**Aromatic Compounds**) كـــالبنزين ومشتقاته كالنفثالين والانثراسين .

إن تقسيم الهيدروكربونات إلي هذه الأصناف في المركبات العضوية مبني علي أساس اختلاف تفاعلاتها الكيميائية التي ترجع إلي اختلاف طبيعة الرابطة الكيميائية في جزيئاتها .

<u>هاليـــد الالكيـــل :</u>

يطلق اسم هاليد الالكيل علي المركبات التي يكون فيهـا الهـالوجين مرتبطاً بذرة كربون اليفاتية بمعني استبدال ذرة هيدروجين من الهيدروكربون بذرة هالوجين واحدة أو أكثر كما يلي .

$CH_3CH_2 – Br$	$CH_3CH_2 – Cl$
بروميد الأثيل	**كلوريد الاثيل**

وتزداد قدرة هاليدات الالكيل علي التطاير وفقاً للقوانين المتخذة لكل سلسلة متشاكلة منها .

1) مع نقصان الوزن الجزيئي
2) مع نقصان الوزن الجزيئي للهالوجين وحجمه
3) مع زيادة تفرع مجموعة الالكيل

إن الأفراد الأولي من طائفة الالكانات الأحاديـة الهـالوجين تكـون غازات في درجة حرارة الغرفة CH_3X **(X = F , Cl , Br , I)** في حـين إن هاليدات الالكيل الاخري والي حد C_{18} تقريباً تكون سائلة .

وتعد هاليدات الالكيل بمثابة جزيئات ثنائية القطب **(dipolar)** وتمتلك عزماً ثنائي القطب . ولا تمتزج بالماء وتعد من المـذيبات الجيـدة لمعظـم المركبات العضوية .

<u>المركبات الاروماتية :</u>

يتصف البنزين والمركبات المشابهة له سـواء متجانـسة أو غيـر متجانسة بخاصية تسمي بالاروماتية ولا تتوافر هذه الخاصية في المركبـات الهيدروكربونية الاخري . وللتعرف علي الخواص الاروماتيـة للجزيئـات يجري عادة حسابات للمدار الجزئي .

وهذه الحسابات تشير إلي إن الجزيئات المستوية الأحادية الحلقة ذات عدد زوجي محدود من الالكترونات بأي **(π)** تكون اروماتية وقد أعطي هذا العدد بقانون هيكل **(Huckeles law) (4n + 2)** حيث إن **(n)** ترمز إلي أي عدد صحيح موجب ويشمل كذلك الصفر . ولا يمكن تطبيق قاعدة هيكل علي المركبات الحلقية غير المتجانسة وكذلك المركبات متعددة الحلقة .

وتتميز المركبات الاروماتية بخصائص أساسية هي :

1) جزيئة حلقية مستوية 2) لها طاقات رنين عالية

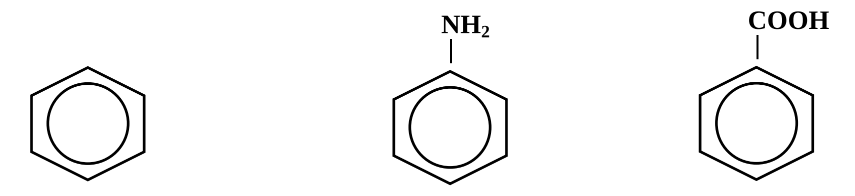
3) روابط باي **(π)** التابعة لها تكون غير متمركزة في موضع واحد بل تدور داخل الحلقة وتتبادل المواقع من الروابط المفردة .

4) تتبع قاعدة هيكل .

أصناف المركبات الاروماتية :

المركبات الاروماتية أربعة أصناف وهي كما يلي :-

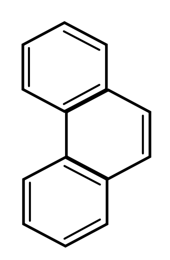
1) مركبات اروماتية بنزينية تحتوي علي حلقة بنزين واحدة كوحدة تركيبية أساسية مثل



2) مركبات اروماتية بنزينية متعددة الحلقات **(Polynuclear)** بحيث يكون موضع اتصال كل حلقتين متجاورتين ذرتي كربون .



مركبات حلقية ملتحمة خطياً



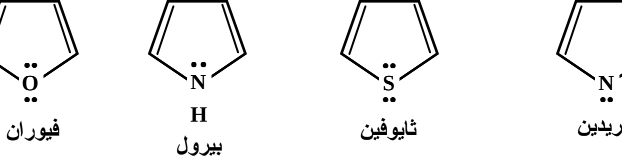
مركبات حلقية ملتحمة زاويا

3) مركبات اروماتية غير بنزينية تحتوي علي هياكل كربونية حلقية مستوية بدلاً من هيكل البنزين وتتبع قاعدة هيكل مثل



بروبنيل كاتيون حلقي **بنتادايين انيون حلقي**

4) مركبات حلقية غير متجانسة مثل



فيوران **بيرول** **ثايوفين** **بيريدين**

<u>الايثرات والايبوكسيدات :</u>

تمتلك الايثرات الصيغ العامة **(R – O – R)** للايثرات الالفاتية و **(Ar – O – R)** للأيثرات الاروماتية و **(Ar – O – R)** للايثرات المختلطة وعموماً يستخدم الايبوكسيد لإفراد الايثر ثلاثي الحلقة

$$CH_3CH - CH - CH_2 - CH_3 \quad (\text{O bridging the two CH})$$

2 ، 3 – أيبوكسي بنتان

وللأيثرات تركيب زاوي ولذلك فهي ضعيفة القطبية وتظهر عزم ثنائي القطب. كما إن أفراد الايثرات تكون متطايرة بدرجات حرارة

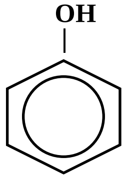
أقل من كحولاتها المقابلة . ويعزي ذلك إلي انعدام الرابطـــة الهيدروجينيـــة بين جزيئات الأيثر .

فالايثرات عموماً شحيحة الذوبان في الماء . وفي اغلـــب الأحيـــان يستخدم الايثر الاثيلي في استخلاص المركبـــات العـــضوية مـــن المحاليـــل المائية . وتولد الايثرات بيروكسيدات مختلفة الأنواع وشديدة الانفجار جداً إذا ما تعرضت للضوء أو حتي في الظلام .

ويعد الايثر وبالأخص مجاميع الميثوكسي العنصر التركيبي للعديـــد من النواتج الطبيعية فمادة الكنين من الخشب عبارة عن بوليمر مؤلـــف مـــن فينول ايثر كحولات غير مشبعة . وبعمل كمادة رابطـــة لالتحـــام الـــسليلوز وألياف سكريات أخري عدة لتكوين بنية الخشب .

<u>الكحولات والفينولات والجليكولات والكوينونات :</u>

يمكن تمثيل الكحولات بالصيغة العامة **(ROH)** حيث **(R)** تمثل أي مجموعة الكيل . أما الفينولات التي صيغتها العامة **(Ar – OH)** والتي تكون فيها مجموعة الهيدروكسيل مرتبطـــة بحلقـــة اروماتيـــة مباشـــرة وتمتلـــك الصيغة العامة .



كما تعرف الكحولات التي تحتوي علـــي مجمـــوعتي هيدروكـــسيل مرتبطة بذرتي كربون مختلفة بالجليكولات **(glycols)** أو الدايولات **(diols)** أما التي تحتوي علي ثلاث أو أكثر من مجاميع الهيدروكسيل مرتبطة بذرات كربون مختلفة تعرف بـــ الترايولات **(Triols)** . ومركبات متعددة مجموعة

الهيدروكسيل فتسمي متعددة الهيدروكسيل **(Polyhydroxyl)** كمـــا تـــسمي المركبات الثنائية الكيتون الحلقية التـــي تحتـــوي علـــي روابـــط مزدوجـــة بالكوينونات .

أورثو بنزوكوينون **بارا بنزوكوينون**

<u>الأحماض الكاربوكسيلية :</u>

هي تلك المركبات العضوية التي تحتوي علي مجموعة كاربوكـــسيل **(Carboxyl)** وتكتـــــب عـــــادة بالـــــصيغة (**CO_2H** أو **COOH** أو **O = C – OH**) وتمثل صيغتها العامة (**ArCOOH , RCOOH**) وهـــي تراكيب لأحماض كاربوكسيلية اليفاتية واروماتية علي التوالي .

ويمكن إن تكون **(R)** مجموعة الكيل مشبعة أو غير مشبعة وتحتوي الأحماض الثنائية الكاربوكسيل والثلاثية الكاربوكسيل والمتعددة الكاربوكسيل علي أكثر من مجموعة كاربوكسيل واحدة .

وتغلي الأحماض الكاربوكسيلية بـــدرجات اعلـــي مـــن الكحـــولات المناظرة لها بالوزن الجزيئي والسبب يعود إلي قوة الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الأحماض الكاربوكسيلية وتنخفض قابلية الذوبان في الماء مع ازدياد حجم مجموعة الالكيل **(R)** ويصبح جزء الهيدروكربون في الجزيئـــة هـــو السائد والمؤثر . وتعتمد حامضية الحامض الكاربوكسيلي علـــي اســـتقرارية ايون الكاربوكسيلات التابع له .

وللأحماض الكاربوكسيلية مشتقات منها تكوين الانهدريدات حيث يتم نزع الماء من مجموعتي كاربوكسيل متجاورتين لتكوين حلقات خماسية أو سداسية كما أن الايميدات هي احدي المشتقات للأحماض الكاربوكسيلية .

الالديهايدات والكيتونات :

تعرف الالديهايدات والكيتونات بأنها مركبات الكربونيل لأنها جميعاً تشترك بوجود مجموعة الكربونيل **(C = O)** . والالديهايدات تحتوي علي مجموعة كربونيل مرتبطة بذرة هيدروجينية من طرف وبذرة هيدروجين أو كربون من الطرف الأخر .

وتوجد علي نوعين هي الديهايدات الفاتية والديهايدات اروماتية **(R – CO – H , Ar – CO – H)** أما الكيتونات فتكون فيها مجموعة الكربونيل مرتبطة إلي ذرتي كربون أخريين والكيتونات أما أن تكون اليفاتية **(R – CO – R)** أو اروماتية **(Ar – CO – R)** .

وبسبب مجموعة الكربونيل القطبية فان الالديهايدات والكيتونات لها درجة غليان اعلي من المركبات اللاقطبية المناظرة لها في الوزن الجزيئي حيث لا تستطيع الالديهايدات والكيتونات تكوين روابط هيدروجينية بينية ، وعلي ذلك تكون درجات غليانها اقل من الكحولات أو الأحماض الكاربوكسيلية المناظرة لها بالوزن الجزيئي .

الأمينـــــات :

يطلق اسم الأمينات علي مركبات الالكيل أو الاريـــل المـــشتقة مـــن الامونيا وتصنف إلي أمينات أولية وثانوية وثالثية وفقاً لعدد مجاميع الالكيـــل أو الاريل المرتبطة بالنتروجين كما يلي :

R_3N	R_2NH	RNH_2
أمين ثالثي	**أمين ثانوي**	**أمين أولي**

حيـــث **R** تمثـــل أي مجموعـــة الكيـــل علـــي غـــرار الامونيـــا تعـــد ذرة نتروجين الأمينات قاعدية وتتفاعـــل مـــع الأحمـــاض مكونـــة أمـــلاح الكيل امونيوم .

$$R - NH^{+}_{3} - X^{-}$$

الكيل امونيوم

المركبـــات العضويـــة الفلزيـــة :

يعرف المركب العضوي الفلزي بأنه المركب الذي يمتلـــك روابـــط يرتبط فيها الفلز بالكربون بصورة مباشرة ويستثني من هذا التعريف أمـــلاح الأحماض العضوية والأمينات الفلزية وكذلك معقدات أحماض لـــويس علـــي الذرات غير المتجانسة في الجزيئات العضوية .

ونجـــد إن جميـــع المركبـــات العـــضوية الفلزيـــة علـــي وجـــه التقريب سامة والكثير منها يتفكك بسرعة فـــي الهـــواء وفـــي الأوكـــسجين والرطوبة مثل :

$(C_2H_5)_4\ Pb$	CH_3Li
رباعي اثيل الرصاص	**مثيل الليثوم**

الكاربوهيـــــــدرات :

تعد الكاربوهيدرات من أوسع أصناف المواد العضوية الموجودة في الطبيعة وأكثرها أهمية وتكــون الكاربوهيــدرات البــسيطة بمثابــة متعــدد هيدروكسي الالدهيدات أو متعدد هيدروكسي الكيتونات وتتواجد علـــي هيئـــة هيمي اسيتال أو هيمي كيتال حلقي والصيغة العامة $(CH_2O)_n$.

الأحمـــــاض الامينيـــــة والببتيــــدات :

أي حامض عضوي يحتوي علي مجموعة امينو واحدة علي الأقــل يمكن إن يصنف علي انه حامض أميني .

$$\begin{array}{c} CH_3 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH \end{array}$$

إمـــا إذا اجتمعـــت سلـــسلة متعاقبـــة مـــن الأحمـــاض الامينيـــة (حوالي **20**) الموجودة فـــي الطبيعـــة تـــدعي بالببتيـــدات وتتخـــذ سلـــسلة الببتيد الصيغة العامة

$$\sim NH - \overset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{CH}} - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - NH - \overset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{CH}} - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - NH - \overset{\displaystyle R_3}{\overset{|}{CH}} - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} \sim$$

R : تمثل السلسلة الجانبية لكل متبقي حامض أميني

الهيدروكربونات (الألكانات – الألكينات – الالكاينات) :

إن البترول والغاز الطبيعي يعدان المصدر الرئيسي لتجهيـــز نـــسبة عالية من الطاقة التي نحتاج إليها وهما غنيان بالمركبات العضوية حيـــث ان

مكوناتها الرئيسة هي الهيدروكربونات المشبعة . ولكون هـذه المركبـات عديمة الفعالية نسبياً فقد عرفت بالبارافينات

ومن خلال البحوث تم تحويل هذه المركبات بواسطة عمليات عدة إلي مركبات عضوية ذات فائدة صناعية وكذلك فإن هذه المركبات تستخدم كوقود للمحركات كالسيارات والطيارات .

وهناك ثلاثة أنواع من الهيدروكربونات المشبعة ، وغيـر المـشبعة والمواد العطرية أي الاروماتية . حيث صنفت علي أسـاس نـوع الرابطـة الموجودة بين ذرتي الكربون فالهيدروكربونات غير المشبعة تحتوي اما علي رابطة مزدوجة أو رابطة ثلاثية .

اما الهيدروكربونات الاروماتية فهو نوع خاص من الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة .

ولما كانت الهيدروكربونات تحتوي علـي الكربـون والهيـدروجين فقط فيمكن اعتبار ان جميع المركبات العضوية المعقدة قـد اشـتقت منهـا وذلك باستبدال ذرات الهيـدروجين أو أضـافة ذرات أخـري أو مجـاميع من هذه الذرات . وفضلاً عن ذلـك فإنهـا تمثـل جـذور شـجرة عائلـة الكيمياء العضوية .

<u>الالكانـــات (البارافينات) :</u>

هي مركبات هيدروكربونية مشبعة **(Saturated hydrocarbons)** تكون منها جميع ذرات الكربون والهيدروجين مرتبطة بعضها مـع بعـض بروابط تساهمية مفردة وقوية . والالكانات مثل الميثان والايثان لها الـصيغة العامة **(CnH_{2n+2})** حيث ان **(n)** عدد صحيح = **1،2،3،4،5** .

وهي تعبير عن الصيغة الجزيئية لكل فرد من أفرادها كالبروبان والهكسان . كما ان المصدر الطبيعي للالكانات هو النفط الخام ، وتعتمد طرق فصلها علي التقطير الجزيئي للنفط كما توجد من بين الغازات المتحررة من المستنقعات نتيجة لتفسخ النباتات تحت الماء . ويمكن تحضيرها في المختبر وفي المصانع بكميات لحاجة السوق إلي تلك الغازات والسوائل .

ويعتمد تصنيف هذه المركبات إلي مركبات غازية أو سائلة أو صلبة علي الوزن الجزيئي لتلك الالكانات حيث ان المجموعة الأولي فيها تكون غازية مثل الميثان والبروبان وسائلة مثل الهكسان والهبتان . وصلبة بالنسبة إلي الالكانات هي التي تزيد فيها عدد ذرات الكربون فيها عن ثماني عشرة . كما ان درجة غليانها تتناسب طردياً مع ازدياد وزنها الجزيئي .

<u>الصيغ التركيبية :</u>

هي الصيغ التي تبين تركيب الجزيئة وكيفية ارتباط الذرات فيها (تكافؤها) حيث تشير الرابطة (–) في الصيغة التركيبية إلي التكافؤ الأحادي .

```
  H                         H   H   H   H   H
  |                         |   |   |   |   |
H–C–H                   H – C – C – C – C – C – H
  |                         |   |   |   |   |
  H                         H   H   H   H   H
```

وتظهر حالة الايزوميرات (وجود مركبين أو أكثر في الطبيعة لهما نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغ التركيبية نتيجة لاختلاف

في الهيكل البنائي) في المركبات علماً بأن الميثان والايثان والبروبـــان لا تظهر حالة الايزومرزم .

ويرجع ذلك إلي أنه لا يوجد هناك ترتيب آخر مختلف فيـــه تنظـــيم الذرات ولكن عندما نصل إلي البيوتان نجد ان هناك احتمالين لارتباط الذرات بعضها مع بعض بشكل السلسلة المستمرة ، والسلـــسلة المتفرعـــة . وهـــذه الصيغة تؤدي من بعد إلي وجود مركبين مختلفين بالخواص العامة . حيـــث يطلق علي المركب (1) بالبيوتان الاعتيادي والمركب (2) بالبيوتان الثلاثي

```
                                        H
   H   H   H   H               H    H—C—H    H
   |   |   |   |               |       |       |
H—C—C—C—C—H          H—C———C———C—H
   |   |   |   |               |       |       |
   H   H   H   H               H       H       H
```

وصعوداً إلي مركبات مشبعة أخري كالبنتان مثلاً فإن هنـــاك ثلاثـــة احتمالات لاتصال ذرات الكربون بعضها ببعض .

```
                              C               C
                              |               |
C – C – C – C – C      C – C – C – C      C – C – C
                                              |
                                              C
```

(2) بنتان   **(1) أيزوبنتان**   **(3) نيوبنتان**

اما في حالة حذف ذرة هيدروجين من الالكانات التي تحتوي علـــي أكثر من ذرتين كربون نحصل علي أكثر من مجموعة فمـــثلاً عنـــد حـــذف هيدروجين من البروبان نحصل علي أكثر من مجموعة متجانـــسة وتـــسمي مجموعة بروبيل اعتيادي أو ايزوبروبيل حيث تعتمد التسمية علـــي موقـــع سحب ذرة الهيدروجين كما مبين في الجدول التالي :

الهيدروكربون	الصيغة التركيبية	المجموعة المشتقة	الصيغة التركيبية
الميثان	CH_4	المثيل	$CH_3 -$
الايثان	CH_3CH_3	الاثيل	$CH_3 - CH_2 -$
البروبان	$CH_3CH_2CH_3$	بروبيل اعتيادي	$CH_3CH_2CH_2 -$
		ايزوبروبيل	$CH_3CH - CH_3$
البيوتان	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	ايزو بيوتيل	$(CH_3)_2 - CHCH_2$
		بيوتيل ثانوي	$CH_3–CH_2–CHCH_3$
		بيوتيل ثلاثي	$(CH_3)_2\ C - CH_3$
		بيوتيل أولي	$CH_3(CH_2)_3 -$

ونجد أن الهكسان له خمسة متجانسات في الطبيعة لوجـود خمـسة أشكال تركيبية مختلفة لصيغته الجزيئية C_6H_{14} . ولمنع حـدوث الالتبـاس والخلط بين المتجانسات وضع نظام عام لتسمية الهيدروكربونات وفق قواعد بسيطة سميت طريقة يوباك .

<u>أصناف ذرات الكربون والهيدروجين في جزيئة الهيدروكربون :</u>

تدعو الضرورة أحياناً إلي تصنيف الذرات الواقعة في نفس الجزيئـة إلي أنواع مختلفة حسب تفاعلاتها الكيميائية الناتجة من اخـتلاف التركيـب الهيكلي للجزيئة . لذا فذرة الكربون المتصلة بذرة كربـون أخـري وثـلاث ذرات من الهيدروجين تسمي ذرة الكربون الأولية .

وعندما تتصل ذرة الكربون بذرتي كربون تسمي ذرة كربون ثانوية ، بينما تسمي ذرة الكربون المتـصلة بـثلاث ذرات كربـون بـذرة كربـون ثالثية أو ثلثية .

$$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} \\ | & | & & | \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} & \text{C} - \text{C} - \text{C} & \text{C} - \text{CH} - \text{C} & \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{C} & \text{C} \end{array}$$

كربون أولية　　كربون ثانوية　　كربون ثلاثية　　كربون رباعية

مجاميـــــع الالكيـــــل :

تطلق كلمة الكيل علي مركبات الالكان المحذوف منها ذرة هيدروجين فمثلاً عند حذف ذرة هيدروجين من الميثان يسمي المركب النـــاتج بالمثيـــل وكذلك عند حذف ذرة هيدروجين من الإيثان يسمي المركب الناتج بالاثيل كما هو مبين في الجدول السابق .

الالكينـــــــات :

تسمي الهيدروكربونات التي تحتوي علي روابط كربون – كربـــون المزدوجة بالالكينات أو الاولفينات وتنتمي إلي صنف الهيدروكربونات غيـــر المشبعة .

$$\begin{array}{ccc} \text{H} \diagdown & & \diagup \text{H} \\ & \text{C} = \text{C} & \\ \text{H} \diagup & & \diagdown \text{H} \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} \text{R} \diagdown & & \diagup \text{R} \\ & \text{C} = \text{C} & \\ \text{R} \diagup & & \diagdown \text{R} \end{array}$$

ايثلين　　ألكين

اما الالكينات التي تحتوي علي أكثر من رابطة مزدوجة فيطلق عليها بالبولي اوليفينات .　　$– C = C – C = C –$

الالكاينـــــات (Alkynes) :

تسمي الهيدروكربونات التي تحتوي علي روابط كربون – كربـــون الثلاثية بالالكاينات .

$$H - C \equiv C - H \qquad R - C \equiv C - R$$

استلين **الكاين**

ان رابطة كربون – كربون الثلاثية تكون خطيـــة (الزاويـــة **180°**) وتتألف من رابطة كربون – كربون مفردة يطلق عليها رابطة ســيجما **(σ)** ورابطتين مزدوجتين يطلق عليهما روابط باي **(π)** .

التسميـــــة (Nomenclature) :

بسبب وجود الأعداد الكبيرة والمختلفة للمركبات العــضوية يكــون من الضروري إيجاد طريقة منظمة لتسمية هذه المركبـــات . حيـــث كانـــت تسمي المركبات العضوية وفقاً للأســـم الــشائع **(Common name)** حيـــث تميز الهيدروكربونات الايزوميرية بواســطة بادئـــات مثـــل **(n)** عـــادي ، ايزو **(Iso)** ، نيو **(Neo)** .

وبهـــذه الطريقـــة يمكـــن تـــسمية المركبـــات الأربعـــة الأولـــي بينمـــا لا يمكـــن تـــسمية هـــذه المركبـــات الأكثـــر تعقيـــداً باســـتخدام النظـــام العـــادي . وعليـــه تـــم اقتـــراح اســـتخدام الطريقـــة العالميـــة لتـــسمية المركبـــات والتـــي ســـميت بنظـــام يـــتم بواســـطتها تـــسمية المركبات العضوية .

1- تثبيت الاسم العام للمركب العضوي مع الأخذ بنظر الاعتبار تبديل نهاية اسم المركب طبقاً لما اتفق عليه بهذه الطريقة .

2- اختيار أطـــول سلـــسلة مـــن الكربـــون بـــشرط أن تكـــون متواصـــلة في الجزئي الواحد واعتبارهـــا الإطـــار الـــرئيس لتـــسمية المركبـــات العضوية .

وسوف نتطرق إلي الطرق الخاصة لتسمية المركبات العضوية وكل حسب المجموعة الفعالة فيه .

تسميـــــة الالكانـــــات :

تسمي الالكانات اما وفق النظام الاعتيادي أو للنظام العـــام للتـــسمية (يوباك) كما هو مبين في الجدول التالي :

الأســــــــــم	الصيغة التركيبية
ميثان	CH_4
ايثان	C_2H_6
بروبان	C_3H_8
بيوتان	C_4H_{10}
بنتان	C_5H_{12}
هكسان	C_6H_{14}
هبتان	C_7H_{16}
اوكتان	C_8H_{18}
نونان	C_9H_{20}
ديكان	$C_{10}H_{22}$

الأفراد الأربعة الأولي يكون لها أسماء انفرادية أما أســـماء الأفـــراد العليا يكون لها بادئة لاتينية تبين عدد ذرات الكربون والنهاية آن **(ane)** تدل علي أنها تنتسب لعائلة الالكان وكما يأتي ء – الكانات ، الكانـــات السلـــسلة المستقيمة .

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

ء – بنتان

أيزو الكانات ، الكانات متفرعة السلسلة ذو مجاميع مثيل **(CH_3-)** متفرعة جانبياً ومرتبطة إلي ذرة الكربون ما قبل الأخيرة في السلسلة المستقيمة .

$$\begin{array}{c} CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \end{array}$$

ايزوبيوتان

نيو الكانات ، تستعمل البادئة نيو **(neo)** عندما تكون هناك ثلاث مجاميع الكيل مثيل فقط واقعة في نهاية السلسلة المستقيمة .

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - C - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

نيوبنتان

ولا يمكن استخدام النظام العادي لتسمية الالكانات الأكثر تعقيداً وعليه يتم تسميتها باستخدام نظام يوباك ويشترط تطبيق القواعد الآتية :

<u>أولاً :</u> الاسم الأصلي هو اسم ذلك الكان الذي يحتوي علي أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون في الجزيئة

$$\begin{array}{c} \quad H \quad\; H \quad\; H \\ \quad | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ CH_3 - C - C - C - CH_3 \\ \quad | \qquad\quad\;\; | \\ \quad CH_3 \qquad CH_3 \end{array}$$

أطول سلسلة مستمرة تتألف من خمس ذرات كربون لذا يكون البنتان هو الاسم الأصلي للمركب .

ثانياً : تـــرقم ذرات كربـــون السلـــسلة الأصـــلية مـــن الطـــرف الـــذي يعطي أصغر رقم لذرة الكربون الحاملـــة لمجموعـــة أو ذرة معوضـــة عدا الهيدروجين .

$$\overset{7}{CH_3}\overset{6}{CH}\overset{5}{CH_2}\overset{4}{CH_2}\overset{3}{CH}\overset{2}{CH_2}\overset{1}{CH_3}$$

(فرع CH_3 على الذرة 6 وفرع CH_2CH_3 على الذرة 3) ترقيم خاطئ

$$\overset{1}{CH_3}\overset{2}{CH}\overset{3}{CH_2}\overset{4}{CH_2}\overset{5}{CH}\overset{6}{CH_2}\overset{7}{CH_3}$$

(فرع CH_3 على الذرة 2 وفرع CH_2CH_3 على الذرة 5) ترقيم صحيح

ثالثاً : تتم تسمية المجاميع المعوضة وكذلك مواقعها علي السلسلة كبادئة تشير إلي اسم المجموعة المعوضة

$$CH_3CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$$

$$BrCH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$$

المجاميع المعوضة

2- مثيل	**1- برومو**
3- مثيل	**3- مثيل**
	4- اثيل

رابعاً : يكتب اسم المركب بكلمة واحدة ويشترط ان تفصل أسماء المجـــاميع المعوضة حسب مواقع ترقيمها بعلامات وصل (-) ثم ترتـــب مجـــاميع الالكيل المعوضة حسب النظام الأبجدي

واحياناً وفق الزيادة في حجم المجموعة المعوضة وعليه وأستناداً إلي هذه القواعد فإن الاسم الكامل للمركب المذكور انفاً في نظام يوبـــاك يكون : 2- مثيل – 4- اثيل هبتان

خامساً : إذ تكررت المجموعة المعوضة ذاتها أكثر من مرة كسلسلة جانبية فتستعمل البادئة ثنائي ، ثلاثي ، رباعي ، تنفصل الأرقام التي تشير إلي موقع المجاميع المعوضة كما يلي : (– و –)

$$CF_3 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H - CH_2 - \underset{\underset{Br}{|}}{C}H - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3$$

4– برومو – 1،1،1 ثلاثي فلورو – 2 ، 5 ، 5 – ثلاثي مثيل هكسان

الخـــواص الفيزيائيـــة للألكانـــات :

تعد جزيئات الالكانات غير قطبية فهي لــذلك لا تــذوب بالمــذيبات القطبية كالماء ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبيـــة كـــالبنزين وربـــاعي كلوريد الكربون . كما ان درجة غليانها تزداد مع ازدياد الوزن الجزيئي .

وتتدرج هذه الزيادة بشكل منتظم تقريباً . فالميثان والايثان والبروبان والبيوتان غازات في درجة حرارة الغرفة في حين ان البقية ســوائل وعنــد ازدياد الوزن الجزيئي أكثر فأكثر حيث عندما يكون عــدد ذرات الكربــون **(18)** ذرة فإن الالكان يكون صلباً مثل شمع البرافين $C_{18}H_{38}$.

الخـــواص الكيميائيـــة للالكانـــات :

ان الرابطة الموجودة في الالكانات هي أحادية ، تــساهمية ، غيــر قطبية ولذلك فان الالكانات تعد خاملة نسبياً . حيث إنها لا تتفاعل مع معظــم الأحماض ، والقواعد ، والعوامل المؤكسدة أو المختزلة وعليه فإنها تــستخدم مذيباً لفصل كثير من المركبات العضوية .

1- الأكســدة والاحتـــــراق :

إن أهم استخدام للالكانات هو استخدامها وقوداً ، حيث ان حرقها ينتج عنها كمية كافية من الأوكسجين لينتج ثاني أوكسيد الكربون ، والمـــاء مـــع تحرر طاقة قدرت بـــ **212.8** سعر/ جزئي كما يلي :

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 212.8$$ سعر / جزئي

وعليه فإن الالكانات تستخدم وقوداً للتدفئة ولتوليد الطاقة للحركة ، أما في حالة عدم توافر كمية كافية من الأوكسجين فإنه ينتج عنها أول أوكـــسيد الكربون السام أو ترسيب الكربون كما هو موضح في المعادلة :

$$3CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O$$

2- الهلجنـــــــة :

عند وضع مزيج من الالكانات والكلور في درجة حرارة منخفضة بعيداً عن ضوء الشمس لا يحدث تفاعلاً ولكن بدرجة حرارة عالية وبوجود الضوء يحدث تفاعلاً باعثاً للحرارة مع استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر حسب نسبة وجود الهالوجين إلي الالكان

$$R - H + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} R - Cl + HCl$$

أو بصورة خاصة تفاعل الميثان والكلور

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} CH_3Cl + HCl$$

ويمكن استبدال كافة ذرات الهيدروجين في وجود زيادة من الهالوجين كما هو موضح في المعادلة الآتية :

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} CH_3Cl$$ **كلوريد الميثان**

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} CH_2Cl_2$$ **ثنائي كلوريد الميثان**

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} CH_3Cl$$ **ثلاثي كلوريد الميثان**

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} CCl_4$$ **رابع كلوريد الميثان**

عند السيطرة علي نسبة الكلور إلي الميثان نحصل علي المركب المطلوب .

<u>الالكينات (الاوليفينات) :</u>

هي ثاني متسلسلة متشاكلة من الهيدروكربونات تحتوي علي نسب هيدروجين إلي كربون أقل مما هو موجود في الالكانات المشبعة المقابلة لها صيغها العامة (C_nH_{2n}) فهي إذن مركبات غير مشبعة ولها القدرة علي إضافة ذرة أو جزيئة إلي المركب ليكون مركب الالكان المرادف .

حيث يبين هذا وجود زوج من الروابط نتجت عن اشتراك أربعة الكترونات (زوجين من الالكترونات) بين ذرتي كربون . ان نوع الهجين في ذرتي الكربون في الالكينات هي من نوع (SP^2) :

$$CH_2 = CH_2$$

$$\begin{matrix} H & & & & H \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{}} C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & & & H \end{matrix}$$

ان هذه الرابطة المزدوجة تمثل المجموعة العاملة أو الفعالة فيها والتي تعزي إليها معظم تفاعلات الالكينات .

$$\begin{matrix} H & & & & H \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C = C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & & & H \end{matrix}$$

<u>تسمية الالكينات :</u>

تحتفظ بعض الالكينات المألوفة بأسمائها القديمة ، كما ان لها والالكينات العليا أسماء نظامية مشتقة وباتباع القواعد التي مرت بنا بتسمية الالكانات إضافة إلي القواعد الآتية .

1- اختيار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون في الجزيئة تضم الرابطة المزدوجة ويعطي اسم البرافين .

2- يستبدل المقطع (ان) من اسم البرافين بالمقطع (ين) الدال على وجود رابطة مزدوجة .

3- ترقيم ذرات الكربون بحيث تؤخذ ذرتا الكربون الحاوية على الرابطة المزدوجة أصغر الأرقام وكذلك يتم تسمية الفروع الجانبية ويشار إلى مواقعها بالأرقام .

$$CH_3CH = CHCH_2CH_3$$

2- بنتين

$$\underset{\displaystyle CH=CH_2}{CH_3CH_2CH_2\overset{}{C}HCH_2CH_2CH_3}$$

3- ء- بروبيل 1- هكسين

والجدول التالي يبين بعض المركبات غير المشبعة :

الصيغ العامة	الاسم النظامي	الاسم العام
$CH_2 = CH_2$	ايثين	اثلين
$CH_3CH = CH_2$	بروبين	بروبلين
$CH_2= CH – CH – CH_2$	1- بيوتين	بيوتيلين
$CH_3CH = CH\text{-}CH_3$	2- بيوتين	بيوتلين
$(CH_3)_2 – C = CHCH_3$	2 مثيل -2- بيوتين	

الخواص الفيزيائية للالكينات :

نلاحظ ان درجة غليان الالكينات العشرة تزداد مع ازدياد وزنها الجزيئي فالثلاث الأولي غازات والبقية سوائل ، وعادة تغلي الالكينات بصورة عامة في درجة حرارة اقل من الالكانات التي لها نفس العدد من ذرات الكربون كما ان درجة غليان المتجانسات المتفرعة للألكينات اقل مما في الالكانات المستمرة .

الخواص الكيميائية للالكينات :

هي خواص الرابطة المزدوجة (المجموعة الفعالة) فتميل الالكينات الفعالة إلي إشباع الرابطة المزدوجة للوصول إلي حالة أكثر استقراراً . وتحدث حالة الإشباع بإضافة ذرتين أو مجموعتين إلي ذرتي الكربون المرتبطتين بالرابطة المزدوجة .

ونجد في تفاعلات الإضافة للرابطة المزدوجة فأن الكاشف **A – B** يتصل احد طرفيه علي احدي الذرتين للرابطة المزدوجة بينما المجموعة **B** تتصل من الجهة الاخري .

$$BrCH_2 - CH_2 - Br \rightarrow CH_2 = CH_2 + Br_2$$

1،2– ثنائي برومو ايثان

اما إضافة الهيدروجين فيتم بوجود عامل مساعد وتسمي العملية بالهدرجة كما هو مبين في المعادلة :

$$>C = C< \; + \; H_2 \longrightarrow -\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}} - \overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

وعادة ما يكون العامل المساعد عبارة عن أجزاء صغيرة من الفلزات مثل النيكل أو البلاتين . وتعد هدرجة الرابطة المزدوجة من الطرق الصناعية حيث بواسطتها يحول الزيت النباتي في مصانع الزيوت إلي الدهن النباتي الصلب إضافة إلي أنواع أخري من دهونات الطبخ .

ويمكن إضافة الماء إلي الرابطة المزدوجة ولا يتم هذا النوع من التفاعل الإضافي إلا في حالة وجود حامض لينتج الكحول .

$$CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$$

أيزوبيوتين　　　　　　　　　　كحول بيوتيل ثلاثي

اما إضافة الأحماض إلي الرابطة المزدوجة المتماثلة فهـــي متعــددة حيث يضاف الهيدروجين إلي ذرة الكربون والجزء السالب من الحامض إلي الذرة الاخري التي تحمل الرابطة المزدوجة .

$$>C=C< \; + \; A-B \longrightarrow A-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-B$$

اما إضافة الأحماض إلي الرابطة المزدوجة غير المتماثلة فإنها تتبع طريقة ماركونيكوف والتي تنص علي انه " عند إضافة حامض إلـــي الكـــين غير متجانس فأن الجزء الموجب للكاشف سيحل علي ذرة الكربون التي فيها اكبر عدد من ذرات الهيدروجين وبعكسه صحيح بالنسبة إلي الجزء الـــسالب من الكاشف " .

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-\underset{\oplus}{C}H-CH_3 \xrightarrow{Cl^-} CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3$$

Propylene　　　　Isopropyl chloride

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} \not\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2^{\oplus}$$

أما في حالة وجود أكثر من رابطة مزدوجة واحدة في الالكين فأنهـــا تتبع طرق خاصة ويكون الناتج المركب الذي يحتوي علي الرابلطة المزدوجة التي تكون أكثر استقراراً .

$$CH_3 - \underset{\substack{| \\ Cl}}{CH} - CH = CH_2$$

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow$$

$$\underset{\substack{| \\ Cl}}{CH_2} - CH = CH - \underset{\substack{| \\ Cl}}{CH_2}$$

الالكاينات (الاستيلينات) (Alkynes) :

هي ثالث متسلسلة متشاكلة من الهيدروكربونات وصـــيغتها العامـــة **(C_nH_{2n-2})** وتتميز هذه العائلة من المركبـــات العـــضوية بأحتوائهـــا علـــي الرابطة الثلاثية غير المشبعة **($C \equiv C$)** حيث ان تهجين ذرتي كربون منها هو من نوع **(SP)** .

وهذه الرابطة الثلاثية هي المجموعة العاملة فيهـــا ، وتعـــزي إليهـــا الفاعلية الكيميائية لهذه المركبـــات ، ان الاســـيلين أول مركـــب مـــن هـــذه المتسلسلة ، وله أهمية نظرية وصناعية وتتشكل جزيئته من ارتبـــاط ذرتـــي كربون مع ذرتي هيدروجين **(C_nH_2)** كما هو موضح في الشكل :

$$H - C \equiv C - H$$

قواعـــد تسميـــة الالكاينـــات :

يتبع نفس القواعد التي مرت بنا في الالكانات والالكينات إضافة إلي القواعد التالية :-

1- تنتخب أطـــول سلـــسلة مـــستمرة مـــن ذرات الكربـــون التـــي تـــضم ذرتي كربـــون الرابطـــة الثلاثيـــة ويعطـــي اســـم البـــارفين المقابـــل ويستبدل المقطع (آن) من اسم البرافين بـــالمقطع (آيـــن) الـــدال علـــي وجود رابطة ثلاثية .

2- ترقم ذرات الكربون من الطرف الذي يضم ذرتـــي كربـــون الرابطـــة الثلاثية ويعين موقعها بأصغر الأرقام .

3- تعطي الفروع الجانبية أسماءها وتعين موقعها بأرقام ذرات الكربون التي تحملها تلك السلسلة .

ويمكن تسمية الاسيلينات كمشتقات للاســتيلين نفـــسه وذلـــك بـــذكر مجموعة أو مجموعتي الالكيل بلفظة استيلين .

الصيغ التركيبية	الاسم العام	الاسم الشائع
$HC \equiv CH$	ايثاين	استلين
$CH3 - C \equiv CH$	بروباين	مثيل استيلين
$HC \equiv C - CH_2CH_3$	1- بيوتاين	اثيل استلين
$CH_3C \equiv C - CH_3$	2- بيوتاين	ثنائي مثيل استيلين
$CH_3 - C \equiv C - CH -(CH_3)_2$	4 -مثيل -2- بنتاين	ايزوبروبيل مثيل استيلين

<u>الخـــــواص الفيزيائيـــــة للالكاينــــــات :</u>

ان المركبات الأربعة الأولي (الاستيلين ، البروبـــاين ، البيوتـــاين ، البنتاين) غازات في درجة حرارة الغرفة والبقية سوائل ودرجة غليان هـــذه المتسلسلة المتشاكلة تزداد ازدياداً منتظماً تقريباً مع ازدياد الـــوزن الجزيئـــي (أو مع زيادة عدد ذرات الكربون) .

اما ذوبان الالكاينـــات فكمـــا أســـلفنا أنهـــا ســـهلة الـــذوبان فـــي المذيبات غير القطبية (مثـــل ربـــاعي كلوريـــد الكربـــون والبنـــزين) . ولكنها قليلة الذوبان في الماء .

الخـــواص الكيميائيـــة للالكاينـــات :

تحتوي الالكاينات ذات الصيغ التراكيبيـــة $(RC \equiv C - H)$ علـــي مجموعتين عاملتين فعاليتين هما :

1- الهيدروجين حيث يكون حامضاً ضعيفاً ويستبدل بفلز .

2- المجموعة العاملة الثانية هي الرابطة الثلاثية .

ونذكر تفاعلات كل منها بشيء من التفصيل

$$HC \equiv C - R$$

المجموعة الفعالة الأولي ← → **المجموعة العاملة الثانية**

ونجد أن ذرة الهيدروجين تعاني تفاعلاً استبدالياً اما المجموعة العاملة الثانية فتعاني تفاعلات الإضافة والأكسدة . حيـــث ان تفـــاعلات الإضـــافة الموجودة في الالكينات تكون موجودة ايضاً في الالكاينات .

$$CH \equiv CH + Br_2 \rightarrow \underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}H = \overset{Br}{\overset{|}{C}}H \xrightarrow{Br_2} Br_2CH - CHBr_2$$

ومن الملاحظ ان المركب الناتج (**1،2** – ثنائي بروموايثين) هو سس

$$\begin{matrix} Br & & & & Br \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C = C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & & & H \end{matrix}$$

ويمكن إيقاف التفاعل عنـــد المركـــب (**1،2** – ثنـــائي برومـــواثين) بإضافة عامل مساعد ويطلق عليه اســـم (عامـــل لينـــدلار) المتكـــون مـــن البلاديوم حيث يمكن إضافة مول واحد من الهيدروجين ليكون الناتج النهائي سس **1،2** – ثنائي مثيل ايثين

$$CH_3C \equiv C - CH_3 + \xrightarrow{H_2\ ,\ Pd} \begin{matrix} H & & H \\ & C = C & \\ H & & H \end{matrix}$$

اما مع المركبات غير المتجانسة فالاضافة تتبع طريقة ماركونيوكوف كما في المثال الآتي :

$$CH_3C \equiv CH \xrightarrow{HBr} CH_3 - \underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}} = CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}} - CH$$

2– برومو بروبان بروباين   2،2 – ثنائي برومو بروبان

وكذلك إضافة الماء إلي الاستلينات يحتاج إلي عامل مساعد وهو الحامض مع وجود آيون الزئبق .

$$RC \equiv CH + H_2O \ \frac{H^+}{HgSO_4}\ R - \overset{OH}{\overset{|}{C}} = CH_2 \rightarrow R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3$$

حامضية الالكاينات :

ان ذرة الهيدروجين المتصلة برابطة ثلاثية لها ميزات حامضية ضعيفة حيث يمكن استبدالها بفلز مكوناً ما يسمي بالاستليد

$$RC \equiv C - H + Na^+ NH_2 \ \rightarrow\ RC \equiv C - Na^+$$

استليد الصوديوم

هذه التفاعلات توجد فقط علي ذرة الهيدروجين المتصلة برابطة ثلاثية ولا يمكن ان يسير مع ذرة الهيدروجين المتصل برابطة ثنائية أو أحادية ..

قواعــد تسميـــة هاليـــدات الالكيـــل :

يذكر لفظة هاليد مشفوعة بذكر مجموعة الالكيـــل أو حـــسب نظـــام التسمية العام كمشتق للالكان المقابل وهنا يذكر اسم ذرة الهالوجين ، فلورو ، برومو ، يودو مشفوعة بأسم الالكان ، ويعين موقع ذرة الهالوجين برقم ذرة الكربون التي تحملها علي سلسلة الالكان . والأمثلة الآتية توضح ذلك

$CH_3CH_2CH_2 - Cl$	$CH_3CH_2 - Cl$	CH_3Cl
1− كلوروبروبان	كلوريد الاثيل	كلوريد المثيل

$$CH_3 - \underset{\substack{|\\ H}}{\overset{\substack{Cl\\ |}}{C}} - CH_3$$

2− كلورو بروبان

قواعد تسمية الكحولات والفينولات :

تحتوي الكحولات والفينولات علي مجموعة الهيدروكـسيل الفعالــة وتعرف المركبات الأولي من الكحولات بأسماء شائعة وكذا بأسماء مجموعة الالكيل مع إضافة كلمة كحول قبلها كما في الجدول التالي .

الاســــــم	الصيغـــــــة
كحول مثيلي	$CH_3 - OH$
كحول اثيلي	$CH_3CH_2 - OH$
كحول بروبيلي	$CH_3CH_2CH_2 - OH$
كحول بيوتيلي	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$
كحول بيوتيلي ثانوي	$CH_3 - \underset{\substack{|\\ CH_2CH_3}}{CHOH}$
كحول بيوتيلي ثلاثي	$(CH_3)_3 - C - OH$
كحول ايزوبيوتيلي	$(CH_3)_2\,CH - OH$

اما الكحولات الأكثر تعقيداً فأنها تسمي طبقاً لنظام الاتحاد الـــدولي للكيمياء (يوباك) بأعتبار

1- أطول سلسلة من ذرات الكربون المحتوية علي مجموعة الهيدروكسيل.

2- إضافة نهاية أول (Ol -) للدلالة علي الخاصية الكحولية .

3- يحدد موضع مجموعة الهيدروكسيل برقم ذرة الكربون المتصلة بها .

$$CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}} - OH$$

2-مثيل - 2 - بروبانول

$$CH_3CH_2 - OH$$

إيثانول

$$C_6H_5 - \underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH} - CH_3$$

$$CH_3CH = CH - \underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH} - CH_3$$

<u>قواعــد تسميـــة الأثيـــرات :</u>

الاثيرات يمكن ان تكون اليفاتية أو اروماتيـــة أو مختلطـــة كمـــا ان المجموعات العضوية يمكن ان تكون متشابهة أو مختلطة وكثيراً ما تستعمل الأسماء الشائعة وعادة تذكر كلمة ايثر يتبعها اسم كل مجموعة عضوية .

$$CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3$$

ثنائي اثيل ايثر

$$CH_3 - CH_2 - O - CH_3$$

أثيل مثيل ايثر

$$C_6H_5 - O - CH_3$$

فنيل مثيل ايثر (انيسول)

$$C_6H_5 - O - C_6H_5$$

ثنائي فنيل ايثر

والمجموعة - **RO** تسمي مجموعة الكوكسيل في نظام يوباك وعليه فأن الاثيرات تسمي علي أنها مشتقات الكوكسيلة للهيدروكربونات مثل :

2- ميثوكسي بيوتان

$$CH_3 - \underset{\underset{O - CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3$$

قواعد تسمية الالدهايدات والكيتونات :

الالدهايـــــدات :

وتعرف بأسماء شائعة تتعلق بأسماء الأحماض المتكونة منها بالأكسدة فمثلاً الفورمالدهيد عند أكـــسدته يعطـــي حـــامض الفورميـــك **(HCOOH)** والاسيتالدهيد عند أكسدته يعطي حامض الاستيك **(CH_3COOH)** .

وتستخدم الأسماء الشائعة في حالات خاصة من الكيتونـــات وهـــذه الأسماء مشتقة من مجموعة الالكيل أو الاريل المتصلة بالكربونيـــل . وفـــي حالات خاصة تستعمل أسماء تنتهي بحروف – ون **(One -)** .

ثنائى اثيل كيتون	مثيل اثيل كيتون	اسيتون
$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CH_2CH_3$	$CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CH_2CH_3$	$CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CH_3$

$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C_6H_5$ بنزوفينول (ثنائي فينيل كيتون)

$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$ اسيتوفينون (مثيل فينيل كيتون)

هكسانون حلقي

والجدول التالي يبين صيغ بعض الالدهايدات :

الاسم الشائع	الصيغة	الاسم العام
فورمالدهيد	**HCHO**	ميثانال
اسيتالدهيد	**CH_3CHO**	ايثانال
بروبيونالدهيد	**CH_3CH_2CHO**	بروبانال
د- بيوتير الدهيد	**$CH_3CH_2CH_2CHO$**	بيوتانال

وفي التسمية حسب قواعد التسمية حسب نظام يوباك فـان النهايـة المميزة للالدهيدات هي (آل) وهي مشتقة من المقطـع الأول كلمـة الدهيـد وللكيتونات هي (ون) وهي مشتقة من المقطع الأخير للكلمة كيتون وهنـاك بعض الأمثلة .

$$CH_2 - CH - CH_2 - CHO \qquad CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH} - CH_3$$

3- بيوتينال   **2-بنتانول - 4- أول**

<u>قواعد تسمية الأحماض الكاربوكسيلية :</u>

نجد كثيراً من الأحماض الكاربوكسيلية تعـرف بأسـماء شـائعة مشتقة من الأسماء اللاتينية الدالة علي مصدر الحامض ، حامض فورميـك (نمل فورميكا) حامض استيك (الخل) .

وحـامض بيوتريـك (الزبـدة) وحـامض سـتياريك وتعـرف الأحماض الاليفاتية بأنها أحماض دهنية والجدول يذكر فيها بعض الأحماض مع أسمائها الشائعة .

الاسم بطريقة يوباك	الاسم الشائع	الصيغة التركيبية
حامض ميثانويك	حامض فورميك	$HCOOH$
حامض ايثانويك	حامض استيك	CH_3COOH
حامض بروبانويك	حامض بروبيونيك	CH_3CH_2COOH
حامض بيوتانويك	حامض د- بيوتيريك	$CH_3CH_2CH_2COOH$
حامض بنتانويك	حامض فاليريك	$CH_3(CH_2)_3 - COOH$
حامض هكسانويك	حامض كابرويك	$CH_3(CH_2)_4COOH$

وهناك أحماض ثنائية الكاربوكسيل ويمكن تسميتها بأستخدام نظام يوباك ، وفي هذه الحالة تستعمل النهاية دايويك كما هو مبين في الجدول الآتي :

الصيغة التركيبية	الاسم
COOH – COOH	حامض اوكزاليك
$COOH – CH_2COOH$	حامض مالونيك
$COOH – CH_2 – CH_2COOH$	حامض سكسنيك
$COOH(CH_2)_3 – COOH$	حامض جلوتاريك

كما يمكن تعريف الأحماض الاروماتية بأسماء شائعة أو بأسماء مشتقة من المركب الأم وهو حامض بنزويك



حمض بنزويك   حمض 1- نافثاويك   حمض فثاليك

قواعـد تسميـة الأميـنات :

تقسم الأمينات إلي أولية وثانوية وثلاثية علي أساس ما إذا كانت ذرة واحدة أو ذرتين أو ثلاث ذرات من هيدروجين مستبدلة بمجموعة **R** كما في

$R – NH_2$	R_2NH	NR_3
أمين أولي	أمين ثانوي	أمين ثلاثي

ومجموعة **R** أما أن تكون أليفاتية أو اروماتية

الأمينات البسيطة تسمي بأسماء المجموعة الالكيلية متبوعة بكلمة أمين كما في :

$CH_3 – NH_2$ $(CH_3)_2\ NH$ $(CH_3)_3 – N$

ثلاثي مثيل أمين (ثلاثي) ثنائي مثيل أمين (ثـــانوي) مثيـــل أمـــين (أولي) في الحالات الأكثر تعبيراً ، تسمي مجموعة الأمين كمجموعة مستبدلة علي السلسلة كما في

$$CH_3 - \underset{}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}H}} - CH_2CH_3 \qquad\qquad NH_2 - CH_2CH_2CH_2 - OH$$

2– امينو بيوتان   3– امينو–1– بروبانول

$$NH_2 - CH_2CH_2CH_2 - NH_2$$

1،3 – ثنائي امينو بيوتان

أما الأمينات الاروماتية غالباً ما تسمي كمـــشتقات للانلـــين ، أهـــم الأمينات .

$C_6H_5-NH_2$ أنيلين (أولي)

$C_6H_5-NHCH_3$ ن– مثيل – أنيلين (ثانوي)

$C_6H_5-N(CH_3)_2$ ن. ن- ثنائي – مثيل – أنيلين (ثلثي)

الهيدروكربونـــات الاروماتيـــة Aromatic Hydrocarbones :

يـــشمل هـــذا النـــوع مـــن المركبـــات العـــضوية البنـــزين ومشتقاته والمركبات الشبيهة به من ناحية التركيب والفعاليـــة الكيميائيـــة ، مثل النفثالين والانثراسين .

البنزين   النفثالين   الانثراسين

وسميت هذه المركبات بالاروماتية (وتعني العطرية) لأسباب تاريخية لأن أولي مركباتها التي عرفت كانت لها رائحة عطر طيبة .

وقد فقدت هذه التسمية معناها الفعلي واكتسبت معني ذا أهمية نظرية ، لكي تصف لنا خواص ذلك النوع من المركبات التي تمتلك استقراراً حرارياً وفعالية كيميائية منخفضة نسبياً مقارنة بغيرها من المركبات غير المشبعة .

<u>البنزين :</u>

هو أول المركبات الاروماتية واهمها من الناحية النظرية ، وتتألف جزيئته من ست ذرات كربون مرتبط بعضها ببعض علي شكل حلقة سداسية ، منتظمة ، وتتصل كل منها بذرة هيدروجين **(C_6H_6)** كما هو موضح بالصيغة التالية :

إن نوع الارتباط بين ذرات الكربون الست يختلف نسبياً عما هو مألوف من أنواع الروابط التساهمية المفردة أو المزدوجة والظاهر كما يتضح من الصيغة المذكورة آنفاً انه يمكن تمثيل البنزين بالصيغة (أ) أو الصيغة (ب) اعتماداً علي تكافؤ الكربون الرباعي .

ولذلك سميت هاتان الصيغتان بصيغتي التكافؤ (صيغتي كيكولي) وهاتان الصيغتان هما من وضع الإنسان ، ولا يمكن لأي منهما بمفردها تمثيل تركيب البنزين تمثيلاً حقيقياً وذلك لان جميع أطوال روابط **C-C** في البنزين متكافئة في الطول **(A°1.4)** .

بينما يظهر من الصيغة (أ) أو الصيغة (ب) وجود روابط مزدوجة ومنفردة ولذلك يتوقع أن يكون طول الرابطة **C-C**

المفردة **1.54**° وطول الرابطة المزدوجة **C-C 1.34** ° وهذا لـــم يحـــصل في حالة البنزين .

وبما انه لا يمكن تمثيل تراكيب البنزين بالصيغة (أ) أو بالصيغة (ب) اعتبر تركيبه هجينا من هاتين الصيغتين كما اعتبرت الـــصيغتان (أ) و(ب) تركيبين لهذا الهجين وبما انه لا يمكن تمثيل التركيب الفعلي للبنزين علـــي الورقة فأننا نعبر عنه بأحدي صيغتى التكافؤ (أ) أو (ب) .

(ب)   (أ)

ولو دققنا جليا في الصيغتين (أ) و(ب) لوجـــدنا أن أحـــداهما يمكـــن أن تنشا من الاخري بتبادل مواقع الروابط المزدوجـــة والمنفـــردة وتعـــرف الظاهرة التي يتبادل فيها الروابط المزدوجة والمنفردة مواقعها في الجزيئـــة أو الايون بالروزونانس (الرنين) والمركب الذي يتميز بظاهرة الرزونـــانس أثبتت دائماً في أي التراكيب . عليه يمكن تمثيل تركيب البنزين بالصيغة (جـ) أو الصيغة (د) .



(د)   (جـ)

فالتركيب الفعلي للبنزين اثبت من التركيب (أ) أو (ب) وبالنظر إلـــي ثبات البنزين العالي فهو يعاني تفاعلات استبدال أيونية بدلاً مـــن تفـــاعلات الإضافة تحت الشروط التي تعاني منها الالكانيات وهي تفاعلات الإضافة .

ولكي يسلك البنزين سلوك الاولفين يجب تجهيزه بنحـــو **36** كيلـــو سعر/مول وهذه كمية كبيرة من الطاقة لا يمكن لكثير من التفاعلات تجهيـــزه بها ولذلك يعاني البنزين تفاعلات استبدال حيث يحافظ فيهـــا علـــي نظامـــه الاروماتي الثابت .

تسميـــــة مشتقـــــات البنزيـــــن :

هناك كثير من الأسماء الشائعة ما زالت تستعمل ويرجع ذلك إلي أن الكيمياء الاروماتية قد بداءت بطريقة عشوائية سنوات عدة قبل تطور طـــرق التسمية والاسم العام لمجموعة الهيدروكربونات الاروماتية هو آرين وحلقـــة البنزين بعد انتزاع ذرة الهيدروجين تسمي مجموعة فنيل

C_6H_5 - =

وهي مثال لمجموعة فنيل المشتقة من مركب اروماتي علي عكـــس مجموعات الكيل المشتقة من المركبات الاليفاتية ويستعمل الرمز **Ar** للدلالـــة علي مجموعة فنيل وتسمي نواتج الاستبدال الأحادي علـــي أنهـــا مـــشتقات للبنزين .

– Br بروموبنزين

– Cl كلوروبنزين

– NO_2 نتروبنزين

– CH_2CH_2 اثيل بنزين

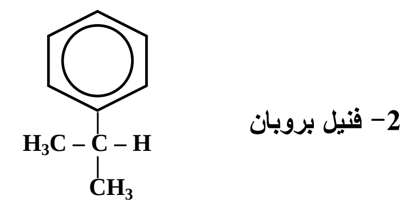
وهناك أسماء شائعة أخري

– CH_3 طولوين

$CH = CH_2$ ستايرين

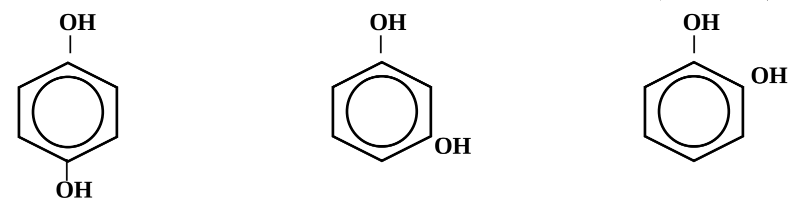
– CH_2Cl كلوريد البنزيل

وهناك بعض أنواع المشتقات يعتبر البنزين مجموعة مستبدلة كما في



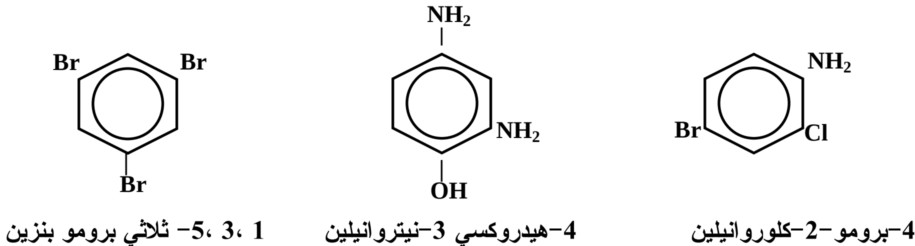
2- فنيل بروبان

وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين في نواة البنزين توجد ثلاثة ايزوميرات وغالباً ما يشار إلي هذه المركبات بكتابة كلمة (اورثو، ميتا أو بارا) قبل اسم المركب .



أورثو – ثنائي هيدروكسي بنزين **ميتا – ثنائي هيدروكسي بنزين** **بارا ثنائي هيدروكسي بنزين**

ونعيد ترقيم المواضع في حلقة البنزين في التسمية لا سيما في حالة وجود ثلاث مجموعات مستبدلة أو أكثر .



4-برومو-2-كلوروانيلين **4-هيدروكسي 3-نيتروانيلين** **1، 3، 5- ثلاثي برومو بنزين**

وهناك مشتقات بسيطة للبنزين كما في الأمثلة الآتية :

NO_2 O_2N NO_2 CH_3 OH COOH

2، 4، 6- ثلاثي نتروطولوين **فينول** **حامض بنزويك**

كما أن هناك مركبات اروماتية إضافية مثـل نفتـالين وانثراسـين وفينانثرين حيث أنها هيدروكربونات اروماتية بها حلقات بنزين ملتحمـة أي حلقات تشترك في ذرتي كربون ولها أسماءها الشائعة .

فينانثرين   انثراسين   نفثالين

خواص البنزين الفيزيائية :

البنزين سائل عديم اللون سريع الاشتعال ، رائحته متميزة وهو سائل يغلي في درجة 80 م ويتجمد في درجة 5 م اقل كثافة من الماء ، ولا يمتزج مع الماء . كما أنه مذيب جيد للمواد العضوية غيـر القطبيـة (كالـشحوم والزيوت وغيرها) .

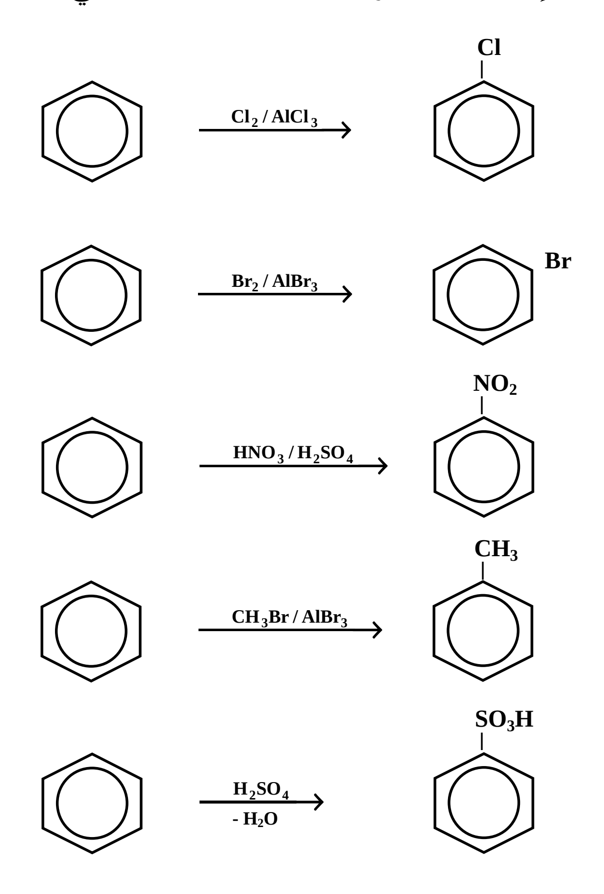
خـواص البنـزين الكيميائيـة :

البنزين مركب كيميائي مستقر نسبياً مقارنة بالمركبات غير المشبعة ، ولا يتأثر بالقواعد المركزة أو حامض الهيدروكلوريك المركز ، ولا بالعوامل المؤكسدة القوية مثل برمنجنات البوتاسيوم ولكنه يعاني عدداً من التفـاعلات نذكر منها الاحتراق ، الاستبدال ، والاضافة .

التفاعل الالكتروفيلي الاروماتي للبنزين :

إن أهم تفاعل تعاني منه حلقة البنزين الاروماتية هو استبدال ذرة أو مجموعة بذرة الحلقة الهيدروجينية واليك أهم هذه التفاعلات كما هو موضح في التفاعلات الكيميائية التالية ونجد أن جميع هذه التفـاعلات تحـدث عنـد درجة حرارة تتراوح بين صفر – 50 ° .

ونحتاج إلي تغير في بعض الشروط للتفاعــل فـــي حالـــة وجـــود مجموعة مستبدلة علي حلقة البنزين . ويمكن ايضاً تغير في بعض شـــروط التفاعل من اجل إن تستبدل أكثر من مجموعة واحدة علي حلقة البنزين .



<u>مركبات النتروجين العضوية :</u>

يوجد عنصر النتروجين في العديد من المركبات العضوية من ضمنها عدة جزيئات حيوية مهمة مثل الأحماض الامينية والبروتينـــات والأحمـــاض النووية . وتقوم مركبات النتروجين بدور مهم في تصنيع المخدر الموضـــعي والعقاقير وعدد من الإغراض الطبية الاخري .

إن بعض أنواع مركبات النتروجين العضوية المهمة جداً موجـــودة علي شكل حلقات خماسية أو سداسية وتوجد حلقة البريدين فـــي نيكلوتيـــد أو داي نيكلوتيد (NAD^+) وهو مرافق أنزيمي يشارك في تفـــاعلات الأكـــسدة والاختزال في النباتات والحيوانات .

ونجد إن حلقة البيرول موجودة في أشهر المواد الطبية الملونة المهمة مثل الكلوروفيل والهيم **(Heam)** كما إن بعـــض النباتـــات تنـــتج مركبـــات نتروجينية غير متجانسة الحلقة وفعالة فسيولوجيا تعرف بأشباه القلويات التي يكون العديد منها أدوية

$$R - N - H_2 \qquad R_2 - C = N - R \qquad RC \equiv N$$

امينات   ايمنيات   نتريلات

$$R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - N\langle \qquad R - \overset{O^-}{\overset{|}{N}} = O$$

ميدات   مركبات النترو

بيريدين   بيورين   بايرول

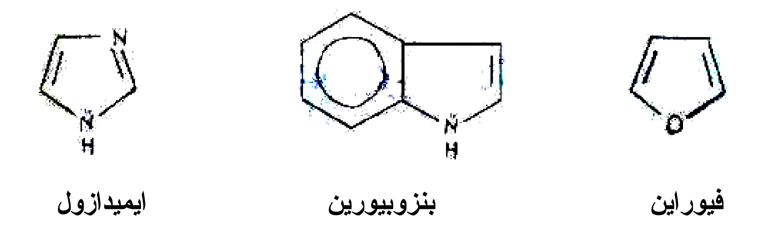
بعض الأنواع المهمة لمركبات النتروجين العضوية

كما إن الكثير من هذه المركبات غير المتجانسة الحلقة مثل البايرول **(Pyrrol)** والبيريدين **(Pyridine)** تبين خصائص المركبـــات الاروماتيـــة المميزة حيث يرتبط زوج من الالكترونات غير المشارك علي ذرة النتروجين في البايرول سوية مع أربعة الكترونات **π** ليكون نظاماً اروماتياً حلقياً مستوياً ذات ستة الكترونات **π** مشابهة في حلقة البنزين .

وبما إن زوج الالكترونات غير المشارك علي النتروجين هو جزء من النظام الاروماتي فالحصول عليه ليس سهلاً في التفاعلات الكيميائيـــة . وللبريدين أهميته الصناعية ، حيث إن حلقته السداسية مماثلة لحلقة البنـــزين في إن احدي مجموعاته **(CH)** قد اســتبدلت بــذرة الهيــدروجين فتكــون الكترونات **π** الستة للنظام الاروماتي .

وخلافاً لحقله البايرول فــأن زوج الالكترونـــات غيـــر المـــشارك للنتروجين ليس جزءاً من النظام الارومـــاتي الـــسداسي ولـــذلك فـــأن زوج الالكترونات متوفر لاكتساب بروتون . فالبريدين إذن أكثـــر قاعديـــة مـــن البايرول وهو علي كل حال اقل قاعدية من الأمينات الاليفاتية .

والأنواع المهمة الاخري من الحلقات الاروماتية التي تحتوي علـــي حلقة في الأحماض الامينية **(Uracil , Thymine , Cystosine)** كما توجد حلقة البايرول في أكثر المواد الطبيعية . وهذه بعض الأمثلة .



فيوراين　　　بنزوبيورين　　　ايميدازول

" الأسئلـــــة "

1- وضح بعض الصيغ التركيبية للألكانات مع ذكر الصيغة العامة لها .

2- تكلم بإيضاح مع الرسم عن أصناف ذرات الكربون والهيـــدروجين فـــي جزيئة الهيدروكربون .

3- اشرح مع الرسم كلا من الالكينات والالكاينات .

4- وضح كيف يمكن تسمية الالكانات ، ثم اذكر أهم الخواص الفيزيائية لها .

5- وضح بالمعادلات تفاعل الهلجنة في الالكانات .

6- اذكر القواعد المستخدمة في تسمية الالكينات .

7- بين بالمعادلات إضافة الهيدروجين إلي الالكينات موضعها ما هي قاعدة ماركينكوف وبين طريقة تطبيقها .

8- ما هي قواعد تسمية الالكاينات ؟ ثم بين الخواص الكيميائية لها .

9- أذكر قواعد تسمية كل مما يأتي :

أ- هاليدات الالكيل ب- الايثرات

جـ- الالدهيدات والكيتونات ء- الأحماض الكربوكسلية

هــ- الأمينات و- الهيدروكربونات الاروماتية

الباب الثاني
الترتيبات وتأثير المجموعة المجاورة

البـــاب الثـــاني

الترتيبات وتأثير المجموعة المجاورة

مقدمـــــة :

تتضمن تفاعلات الترتيـــب انتقـــال أحـــد المجـــاميع مـــن إحـــدى الذرات إلى الأخرى ويكون هذا الانتقال على نوعين : النـــوع الأول وهـــو انتقال ضمن نفس الجزيئة ويسمى الترتيب الـــضمني **(Intramolecular)** والـــذي غالبـــاً مـــا يكـــون بـــين ذرتـــين متجـــاورتين ويـــسمى أيضاً " الإزاحة " 1 ، 2 كما يلي :

```
        X              X
        |              |
        A – B  ⟶  A – B        انتقال ضمني
```

والنوع الثاني وهو الانتقـــال بـــين جـــزيئتين ويـــسمى بالترتيـــب البيني **(Intramolecular)** .

```
        X          A – B           + X-A-B
        |
        A – B  +   ⟶   A – B                    ( المعادلة الثانية )
انتقال بيني
```

وقد تنتقل المجموعة المهاجرة **(X)** أما بزوجها الالكتروني ويـــسمى هذا بالترتيب الأنيونوتروبك **(Anionotropic)** . وبدون زوجها الالكتروني ويسمى بالترتيب الكاتيونوتروبك **(Cationotropic)** أو بإحدى الكتروناتها ويسمى بترتيب الجذور الحرة **(Free radical)** .

ترتب الأنيونوتروبك :

يمكن توضيح هذا النوع من الترتبات من خلال ثلاثة خطوات تشمل الخطوة الأولى تكوين الكاتيون الكاربوني في حالة الكاربون أو أيون النايترين في حالة النيتروجين بينما تشمل الخطوة الثانية الترتب الذي تعانيه الجزيئة أما الخطوة الثالثة فتتضمن إعادة هيئة الجزيئة بشكلها المتعادل :

$$R-C-C-OH \xrightarrow{H^+} R-C-C-OH_2^{\oplus} \longrightarrow \left[\overset{R}{C}-C^{\oplus} \longrightarrow \overset{+}{C}-\overset{R}{C} \right] \longrightarrow \text{الناتج}$$

$$R-\underset{\|}{\overset{}{C}}(O)-\bar{N}-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{N} \longrightarrow \left[\overset{R}{C}(=O)-N \longrightarrow C(=O)=N-R \right] \longrightarrow \text{الناتج} + N_2$$

ونجد أن أيون الكاتيون الكاربوني المتكون يكون أكثر شيوعاً وأنه غالباً ما يعاني من الترتب من خلال انتقال إحدى المجاميع العضوية (**R** : الخطوة الثانية في المعادلة السابقة) أو ذرة الهيدروجين (**H**) بزوجها الالكتروني إلى ذرة الكاربون المجاورة والفقيرة بالالكترونات .

ولما كانت المجموعة المهاجرة هي مجموعة نيكلوفيلية (**OH** مثلاً) لذلك فإنها تخضع إلى تحديدات تفاعل التعويض النيكلوفيلي الضمني والتي تشمل على نوعين من التفاعلات : تفاعلات S_N^1 وتفاعلات S_N^2 .

ففي تفاعلات الترتب المشابه إلى S_N^2 تساعد المجموعة المهاجرة (**X**) في المعادلة التالية على دفع المجموعة التاركة (**Ÿ**) من خلال تفاعل ذي خطوة واحدة وبصورة مشابهة إلى تفاعلات S_N^2 . بينما في تفاعلات الترتب المشابه إلى S_N^1 تنظر المجموعة المهاجرة مغادرة المجموعة التاركة لكي تنتقل (المعادلة التالية) .

$$A - B - Y \longrightarrow [A \overset{+}{-} B \cdots Y] \longrightarrow {}^{+}A - B + \ddot{Y}$$

هجرة مشابهة إلى S_N2

$$A - B(-Y) \longrightarrow A - B^{\oplus} + \ddot{Y} \longrightarrow A - B$$

هجرة مشابهة إلى S_N1

كما وأن هناك حالات أخرى تحمل المجموعة المهاجرة زوجها الالكتروني إلى ذرة الكاربون القريبة منها (أي أنها تعمل كمجموعة نيكلوفيلية : **X** في المعادلة التالية) والحاوية على مجموعة تاركة **(Y)** مكونة وسطاً جسرياً . والذي يكون كاتيوناً عادة .

$$A - B(-Y) \longrightarrow A \overset{+}{-} B + \ddot{Y} \xrightarrow{\ddot{Z}} A - B(-Z)$$

ويمكن أن يتفاعل مع مجموعة نيكلوفيلية أخرى (**Z** مثلاً : المعادلة السابقة لتكوين الناتج النهائي من خلال رجوع المجموعة **(X)** مع زوجها الالكتروني إلى موقعها الأول ويسمى هذا النوع من المجاميع المؤثرة في طبيعة التفاعل بتأثير المجموعة المجاورة .

ويلاحظ في هذا النوع من التفاعلات بأن سرعة التفاعل تكون أكثر بكثير من السرعة المتوقعة إضافة إلى وجود إعادة في تراتيبها عند مراكزها

غير المتناظرة (الكيرالية) . بينما لا يلاحظ وجود انقــلاب **(Inversion)** (كما في حالة S_N^2) .

لذلك يوجد في هذا النوع من التفاعلات عادة مجموعة حاوية علـــى زوج الكتروني طليق في الموقع بيتا مـــن المجموعـــة التاركـــة . وتـــسمى الميكانيكية التي يشارك فيها إلى هذا النوع من المجاميع ميكانيكية المجموعة المجاورة .

وعند مراجعة الذرات أو المجاميع الموجودة في بعـــض المركبـــات العضوية التي تمتلك هذه الصفة نجد أن هناك عدداً لا بأس بـــه مـــن هـــذه الذرات أو المجاميع الحاوية أما علـــى زوج الكترونـــي طليـــق كمـــا فـــي حالة $\ddot{O},\ \ddot{S},\ddot{N}$ والبروم **(Br)** أو حاوية على الكترونات π مثل الأوليفينات والمركبات الأروماتية التي لها القابلية على الانتقال كما يلي :

$$\underset{\underset{Y}{|}}{\overset{\overset{X:}{|}}{C}-C} \longrightarrow \overset{\overset{X}{/+\backslash}}{C-C} + \ddot{Y} \xrightarrow{Z} \overset{\overset{X}{|}}{C}-\underset{\underset{Z}{|}}{C}$$

X = RS , R_2N , O , Br , C=C

<u>ترتب الكاتيونوتروبك :</u>

إن الترتب الذي تهاجر فيه المجاميع بدون الكتروناتها يسمى بترتـــب الكاتيونوتروبك . وهذا النوع من الترتبات يكون نادراً عند مقارنته بالترتبات الأخرى ولكنه من حيث المبدأ يكون مشابهاً له في عدد وطبيعـــة الخطـــوات المشمولة فيه .

ففي الخطوة الأولى يتكون الأنيون الكاربوني الذي يعاني من الترتب في الخطوة الثانية وذلك بوساطة انتقال المجموعة المهاجرة بدون الكتروناتها (X) كما يلي :

$$\underset{|}{\overset{X}{}}A - B \xrightarrow{(1)} \left[\overset{X}{\underset{}{|}}A - B \xrightarrow{(2)} A - \overset{X}{\underset{}{|}}B \right] \xrightarrow{(3)} \text{الناتج}$$

فمثلاً عند معاملة 2 ، 2 ، 2 ، – ثلاثي فينيل كلورو إيثان مع الصوديوم يتكون 1 ، 1 ، 2 – ثلاثي فينيل إيثان من خلال أنيون كاربوني وسطي يعاني من ظاهرة الترتب بواسطة هجرة مجموعة الفينيل بدن زوجها الالكتروني (ترتب كاتيونوتروبك) . كما في المعادلة التالية :

$$Ph - \overset{Ph}{\underset{Ph}{C}} - CH_2 - Cl \xrightarrow{(1)} \left[Ph - \overset{Ph}{\underset{Ph}{C}} - CH_2 \xrightarrow{(2)} Ph - \underset{Ph}{C} - \overset{Ph}{CH_2} \right]$$

2 ، 2 ، 2 – ثلاثي فينيل كلورو إيثان

$$\xrightarrow{(3)} Ph - \underset{Ph}{CH} - \overset{Ph}{CH_2}$$

1 ، 1 ، 2 – ثلاثي فينيل إيثان

<u>ترتب الجذور الحرة :</u>

إن ترتب الجذور الحرة أقل شيوعاً عند مقارنتها مع ترتب الأنيونوتروبك المشار إليه أنفاً ولكنه يتشابه مع بقية الترتبات من حيث عدد الخطوات . أي أنه يشتمل على ثلاث خطوات أساسية .

تتضمن الخطوة الأولى تكوين الجذر الحر الذي يعاني من الترتب في خطوته الثانية من خلال انتقال المجموعة المهاجرة (X) المعادلة التالية مع أحد الكتروناتها .

$$\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{A}} - B \xrightarrow{(1)} \left[\overset{\displaystyle X}{\overset{\vdots}{A}} - B \xrightarrow{(2)} A - \overset{\displaystyle X}{\overset{\vdots}{B}} \right] \xrightarrow{(3)} A - B$$

وكما في أية حالة من حالات الترتبات المشار إليها أعلاه فإن القــوة الدافعة لحدوث أي ترتيب من خلال هجرة المجموعة هو الزيادة في الثبــات النسبي للحالة الوسطية الجديدة للجزيئة ، والتي تتمثل في تحويلها من أولــي إلى ثانوي ومن ثم إلى ثالثي المعادلة التالية :

جذر أولي **جذر ثالثي**

$$Me-\underset{Me}{\overset{Ph}{C}}-CH_3 \longrightarrow \left[Me-\underset{Me}{\overset{Ph}{C}}-\dot{C}H_2 \longrightarrow Me-\underset{Me}{\dot{C}}-\overset{Ph}{C}H_2 \right] \longrightarrow Me-\underset{Me}{CH}-\overset{Ph}{C}H_2$$

2 ، 2 – ثنائي ميثيل ايثيل بنزين **2– ميثيل بروبيل بنزين**

ولأهمية الترتبات الأنيونوتروبيــة فــي حقــل الكيميــاء العــضوية فإننا سوف نتوسع في هذا النــوع مــن الترتبــات مــن خــلال الإشــارة إلى بعض التفاعلات المهمــة التــي تتعلــق بهــا مــع توضــيح طريقــة حدوثها (ميكانيكيتها) .

ترتيب هوفمـــان :

يعد ترتب هوفمان أحد الأمثلة الأساســية علــى هجــرة مجموعــة الألكيل أو الأريــل مــن ذرة الكــاربون إلــى النيتــروجين فــي الترتــب الأنيونوتروبي. ففي هذا التفاعل تعامل الأميدات غير المعوضة مــع هــايبو

بروميت الصوديوم (**NaOBr**) أو هيدروكسيد الصوديوم والبروم لتكـــوين الأمينات الأحادية الحاوية على ذرة كاربون واحـــدة أقـــل مـــن الأميـــدات المستعملة كما في المعادلة التالية :

$$R-C\begin{matrix} /O \\ \backslash NH_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{تميؤ}]{OBr^-} R-NH_2 + CO_3^{--}$$

إن الناتج الفعلي للتفاعل هو الأيسوسيانات الذي نادراً ما يفصل مـــن التفاعل وذلك بسبب تحلله في ظروف التفاعل لتكوين الأمين . كما ويمكن أن تكون مجموعة (**R**) في الأميد المستعمل مجموعة أريـــل أيـــضاً (**Ar**) . ويعتقد بأن التفاعل يحدث من خلال الميكانيكية التالية :

(1) $$R-C(=O)-\ddot{N}H_2 + OBr^- \longrightarrow R-C(=O)-\ddot{N}(H)-Br + OH^-$$

(2) $$R-C(=O)-\ddot{N}(H)-Br + OH^- \longrightarrow R-C(=O)-\ddot{N}^{\ominus}-Br + H_2O$$

(3) $$R-C(=O)-\ddot{N}^{\ominus}\ Br \longrightarrow R-C(=O)-\ddot{N}: + Br^-$$

$$R-C(=O)-\ddot{N}: \longrightarrow R-\ddot{N}=C=O$$

(4) $$R-\ddot{N}=C=O + 2OH^- \xrightarrow{H_2O} R-\ddot{N}H_2 + CO_3^{--}$$

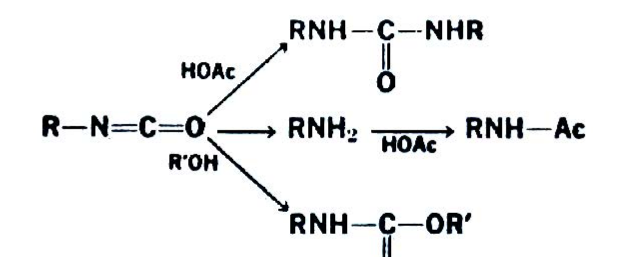
وتتضمن ميكانيكية هذا التفاعل في خطواتــه الأولــى تكــوين N- هالواميد من خلال تفاعل الأمين مع هايبو هاليد الــصوديوم . أن المركــب الناتج (N- هالواميد) يحتوي علــى هيــدروجين حامــضية بــسبب وجــود مجموعتين ساحبتين للإلكترونات متصلتين بذرة النيتروجين .

ووجد أن المجموعتين هما مجموعتا الكاربونيل والهالوجين لذلك يفقد هيدروجينة الحامضية بواسطة أيون الهيدروكسيد لتكوين أيون N- هالواميــد (الخطوة الثانية) . أما الخطوة الثالثة التي يحدث فيهــا الترتــب فتتــضمن انتقال مجموعة الألكيل إلى النتروجين مما يساعد على دفع أيون الهاليد فــي نفس الوقت مع تكوين الأيسوسيانات .

أن هذا الترتب يشابه تفاعل S_N2 من حيث التوزيــع الفراغــي (أي الاحتفاظ بالتوزيع الفراغي لمجموعة الألكيل) . دلت الدراســات علــى أن ترتب هوفمان للأميدات النشيطة ضوئياُ . والتي تتصل فيها ذرة الكــاربون الكيرالية مباشرة مع مجموعة الكاربونيل . يحدث مع الاحتفاظ بالترتيب .

وهكذا فأن مجموعة **R** تهاجر إلى النيتروجين حاملة معها إلكتروناتها ولكن دون حدوث أنقلاب في الترتيب . أما الخطوة الرابعة فتتــضمن تميــؤ الأيسوسيانات لتكوين الأمينات وأيون الكاربونات .

وهناك نواتج أخرى جانبية يمكن أن تتكون خلال التفاعل إضافة إلى الأمين مثل اليوريا المعوضة بمجموعة الألكيل أو الأسيل نتيجة إضافة الأمين أو الأميد للأيسوسيانات على التوالي .



ولو قارنا ترتب هوفمان مع ترتيبات الكـاتيون الكـاربوني لوجـدنا أنه في ترتيبات الكاتيون الكاربوني تهاجر المجموعة بزوجهـا الإلكترونـي إلى ذرة الكـاربون الفقيـرة بالإلكترونـات بينمـا فـي ترتـب هوفمـان تهـاجر المجموعـة بزوجهـا الإلكترونـي إلـى ذرة النيتـروجين الفقيرة بالإلكترونات وذلـك لوجـود مجموعـة الهـالوجين والكاربونيـل الساحبتين للإلكترونات .

ولقد توسعت الدراسات الخاصة بترتب هوفمان لتقف علـى حقيقـة وطبيعة المركبات الوسطية المقترحة في الميكانيكية المشار إليها سابقاً . ولقد تم أثبات هذه الميكانيكية من خلال فصل بعض هذه المركبات الوسطية مثـل الأيسوسيانات .

<u>ترتب هوفمان ضمني أم بيني</u> :

يمكن الإجابة عن هذا السؤال بصيغة لغوية أخـرى وهـي هـل أن المجموعة المهاجرة تتنقل من ذرة إلى أخرى ضمن نفس الجزيئة أم تنتقل من جزيئة إلى أخرى . بأن الميكانيكية المشار إليها سابقاً تضمنت الخطوة الثالثة فيها على الانتقال الضمني لمجموعة الألكيل أو الاريل من ذرة الكاربون إلى النيتروجين .

وعند دراسة هذه الميكانيكية باستعمال نظير النيتروجين **(^{15}N)** حيث بدأ بمفاعلة مزيجاً من ميتا – ديوتيريو بنزاميـد وبنزاميـد – **^{15}N** (أي أن نيتروجين مجموعة الأميد حاوية على **^{15}N** بدلاً من **^{14}N**) مع هايبو كلوريد

الصوديوم ثم تم متابعة نواتج التميؤ باستعمال جهاز طيف الكتل فوجـد أنـه يتكون من مركبين فقط .

هذان المركبان هما ميتا – ديوتيرو أنلين وأنلين – ^{15}N (المعادلـة التالية أ) مما يحدث بين جزيئتين مختلفتين ، لأنه لو كـان كـذلك لوجـب فصل مركبين آخرين هما الأنلين وميتا – ديوتيرو أنلين – ^{15}N (المعادلـة التالية ب) .

$$\text{m-D-}C_6H_4CONH_2 + C_6H_5CO^{15}NH_2 \xrightarrow{OCl^-} (أ)\ \text{m-D-}C_6H_4NH_2 + C_6H_5{}^{15}NH_2 \quad (ب)\ C_6H_5NH_2 + \text{m-D-}C_6H_4{}^{15}NH_2$$

ميتا – ديوتيريو بنزاميد   بنزاميد – N^{15}

الكيمياء المجسمة للمجموعة المهاجرة في ترتب هوفمان :

عند دراسة الكيمياء التجسمية في ترتب هوفمان وما ينطوي عليه من تغير في التوزيع الفراغي . ثم اختيار تفاعل الفا – فينيل بروبيوناميد الفعـال بصرياً مع هايبوبروميد الصوديوم . فلقد وجد بأن ترتيب الأمين المتكـون يكون مشابهاً لترتيب الأميد المتفاعل المعادلة التالية :

$$H(CH_3)(C_6H_5)C_\alpha-C(=O)NH_2 \xrightarrow{OBr^-} H(CH_3)(C_6H_5)C_\alpha-NH_2$$

(+) – ألفا – فينيل بروبيوناميد   (–) – ألفا – فينيل ايثيل أمين

ومن التفاعل السابق يمكن الوقوف عند حقيقتين ، الأولى أن مجموعة النيتروجين في الأمين المتكون تأخذ نفس الموقع على ذرة الكاربون الكيرالية التي كانت مشغولة بمجموعة الكاربونيل ، أما الثانية فهي أن الكاربون الكيرالية لا تنفصل عن مجموعة الكاربونيل قبل أن تبدأ الاتصال بذرة النيتروجين .

حيث أن الانكسار الكامل للرابطة التي تربط مجموعة الكاربونيل بالكاربون الكيرالية دون الاتصال بذرة النيتروجين يؤدي إلى تغير متكامل في الترتيب مكونة ناتجاً راسيمياً أولاً وترتباً بينياً والذي هو عكس النتائج المشار إليها أنفاً ثانياً . أن الحالة الوسطية التي يحدث خلالها الانتقال من ذرة الكاربون إلى النيتروجين يكون فيها تكافؤ الكاربون خماسياً المعادلة التالية .

$$C_6H_5-\underset{\underset{O=C-\ddot{N}:}{|}}{\overset{H}{|}{\bigcirc}}-CH_3 \longrightarrow \left[C_6H_5-\overset{H}{\bigcirc}-CH_3 \text{ (bridged } O=C\cdots\ddot{N}:) \right] \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O=C=\ddot{N}:}{|}}{\overset{H}{|}{\bigcirc}}-CH_3$$

ولقد تم التوسع في دراسة الحالة الوسطية التي يتم من خلالها الترتب وذلك من خلال دراسة الحالة التي تكون فيها المجموعة المهاجرة هي مجموعة الاريل . حيث وجد أن سرعة ترتب هوفمان تزداد بوجود مجموعة منشطة مثل **OH , CH_3 , OCH_3** على الحلقة الاورماتية . ولغرض توضيح ذلك نأخذ الحالة الوسطية الناتجة عن تفاعل معوضات البنزاميد مثلاً مع هايبوبروميد الصوديوم كما في المعادلة التالية :

$$G-C_6H_4-C(=O)-\ddot{N}: \longrightarrow \left[G-C_6H_4^{(+)} \text{ (bridged } O=C-\ddot{N}:^{\ominus}) \right] \longrightarrow G-C_6H_4-N=C=O$$

$$G = OCH_3 , CH_3 , OH$$

وتُعد ذرة النيتروجين مركزاً فقيراً للإلكترونات في هذه الحالة لــذلك تسلك كمجموعة الكتروفيلية حيث تتفاعل مع حلقة البنزين وكأنـــه تعــويض اروماتي الكتروفيلي ، لذلك فأن وجود مجموعة واهبة للإلكترونات يزيد من الكثافة الإلكترونية لأيون البنزونيوم المتكون مما يؤدي إلي زيـــادة ســـرعة التعويض الإلكتروفيلي بينما وجود أي من المعوضات التي تقلل من الكثافـــة الإلكترونية (مثل Cl, NO_2) تقلل في الوقت نفسه من ســـرعة التعــويض لحلقة البنزين .

ترتب الهيدروبيروكسيدات :

تنشطر الهيدروبيروكسيدات الثانوية والثالثية (**R** = الكيل أو أريل) بواسطة الحامض مكونة الكيتونات بواسطة تفاعل تكون فيه الخطوة الأساسية هي الترتب المعادلة التالية :

$$R-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O-H \xrightarrow{H^+} R-\underset{R}{\underset{|}{C}}=O + ROH$$

فعند وجود مجاميع الكيل وأريل سوية في البيروكسيد تكون مجموعة الاريل هي المجموعة المهاجرة المفضلة بينمـــا تكـــون الهيـــدروجين هـــي المجموعة المهاجرة في البيروكسيدات الأولية مكونـــة الالدهيـــدات . وفـــي البيروكسيدات الثانوية مكونة الكيتونات كما في المعادلة التالية :



$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}-O-OH+H^+ \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{C}=O + PhOH$$

هيدروبيروكسيد الكيومين   أسيتون   فينول

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-O-H \xrightarrow{H+} R-\underset{H}{C}=O+H_2O$$

الدهيد

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-O-H \xrightarrow{H+} R-\underset{R}{C}=O+H_2O$$

كيتون

وعند استعراضنا للأمثلة المشار إليها سابقاً يمكن الوقوف عند حقيقة واحدة وهي أن ترتبات البيروكسيدات تحدث بأنتقــال ذرة الهيــدروجين ، أو الألكيل أو الاريل إلى ذرة الأوكسجين الفقيــرة بالإلكترونــات مــن خــلال الميكانيكية التالية :

$$R-\underset{R}{\overset{R}{C}}-O-O-H \xrightarrow{H+} R-\underset{R}{\overset{R}{C}}-\overline{\underline{O}}-\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow R-\underset{R}{\overset{R}{C}}-\overset{\oplus}{\underline{O}|} \longrightarrow$$

$$R-\underset{R}{\overset{\oplus}{C}}-\overline{\underline{O}}-R \xrightarrow{H_2O} R-\underset{R}{\overset{\overset{\oplus}{O}H_2}{C}}-O-R \xrightarrow{H+} R'-\underset{R}{C}=O+ROH$$

وتتضمن الخطوة الأولى برتنة البيروكسيد مكونة أيون الاوكزونيـــوم الذي يفقد جزيئة الماء في الخطوة الثانية مكونة مركب وسطي تكون فيه ذرة الأوكسجين فقيرة بالإلكترونات (تحتوى على ست إلكترونات فقط) .

حيث يعـــاني المركـــب الوســـطي النــــاتج مـــن ظـــاهرة الترتـــب (إزاحة 1 ، 2) وذلك مـــن انتقـــال مجموعـــة الألكيـــل أو الاريـــل فـــي البيروكسيدات الثالثية أو انتقال الهيدروجين في البيروكـــسيدات الأوليـــة أو الثانوية (الخطوة 3) مكونة أيون كاتيون كاربوني الذي يتفاعل مـــع المـــاء مكوناً مركب الهيمي اسيتال (الخطوة 4) .

وينشطر المركب الأخير في الوسط الحامضي مكوناً الكيتونـــات أو الألدهيدات إضافة إلى الكحول (الخطوة 5) . وعند استعراضنا للخطـــوات المشار إليها أعلاه لاحظنا أن الخطوة (3) هي الخطوة المحـــددة لطبيعـــة الناتج المتكون حيث أنها تحدد طبيعة المجموعة المهاجرة .

وفي جميع إزاحات -1 ، 2 والتي من ضمنها ترتب البيروكـــسيدات تكون مجموعة الاريل هي المرجحة في الانتقال عند مقارنتها مع مجموعـــة الألكيل فمثلاً يترتب هيدروبيركسيد الكيومين مكونـــاً الفينـــول والأســـيتون (الطريق أ) بينما لا يمكن أن يترتب لإعطـــاء الميثـــانول والاســـيتوفينون (الطريق ب)كما في المعادلة التالية :

$$Ph-C(CH_3)_2-O-OH \xrightarrow{H^+} \begin{cases} \text{(أ)}\ CH_3-CO-CH_3 + HO-C_6H_5 \\ PhCOCH_3 + CH_3OH \end{cases}$$

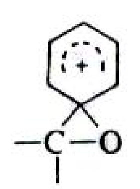
أسيتون فينول

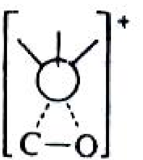
هيدروبيروكسيد الكيومين (ب)

ميثانول

استوفينون

كما أن حدوث الترتب من خلال هجرة مجموعة الاريل وليس الألكيل يوضح من مقارنة الأيون الجسري المتكون كحالة وسطية ففي حالة انتقـــال مجموعة الميثيل تكون ذرة الكاربون في الأيون الجسري الوسطي خماســـية التكافؤ بينما يؤدي انتقال مجموعة الاريل إلى تكوين أيون البنزونيوم كوسط حقيقي ثابت .





هجرة مجموعة الأريل **هجرة مجموعة ألكيل**

أن تكوين أيون البنزونيوم الوسطي يمكن أن يعزز وذلك من دراسة المركبات الناتجة من ترتبات البيروكسيدات الحاوية على مجاميع اريل مختلفة فلقد وجد أن مجموعة الاريل الحاوية مجموعة واهبة للإلكترونات هي التـــي تهاجر عند مفاضلتها مجموعة أريل أخـــرى غيـــر معوضـــة أو معوضـــة بمجموعة ساحبة للالكترونات موجودة ضمن نفس جزيئة البيروكسيد .

فمثلاً عند معاملة بارا – نيترو ثلاثي فينيل ميثيل هيدروكـــسيد مـــع الحامض يتكون الفينول والبارا – نيترو بنزوفينون كنواتج رئيسية وذلك من خلال هجرة مجموعة الفينيل وعدم هجرة مجموعة البارا – نيتـــرو فينيـــل كما في المعادلة التالية :

$$O_2N-C_6H_4-C(C_6H_5)_2-O-OH \xrightarrow{H_2O.H^+} C_6H_5OH + O_2N-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

بارا – نيتروبنزوفينون　　　　فينول　　　　بارا – نيترو ثلاثي فينيل ميثيل هيدروبيروكسيد

إضافة إلى الميكانيكية المشار إليها أعلاه يمكن الإشارة إلى أن ترتب البيروكسيدات هي الأخرى تشابه ترتب هوفمان في إحدى خواصه وهي إنها تحدث ضمن نفس الجزئية (أي ترتب ضمني وليس بينياً) . وأخيراً يمكن إن تترتب الهيدروبيروكسيدات بطرق أخرى وبميكانيكية مختلفة عن المذكورة أنفاً حيث أنها تترتب بوساطة الجذور الحرة .

$$Ar_3C{-}O{-}O{-}H + Fe^{++} \longrightarrow Ar_3C{-}O\cdot \longrightarrow Ar_2\dot{C}{-}O{-}Ar \longrightarrow Ar_2C(OAr){-}C(OAr)Ar_2$$

ترتب بيناكول والترتبات المشابه له :

يعد ترتب بيناكول الذي يشمل تحويل چلايكوت -1 ، 2 إلى الألدهيدات أو الكيتونات عن طريق هجرة مجموعة الألكيل أو الأريل مثالاً آخر للإزاحات -1 ، 2 المشار إليها أنفاً . يحدث الترتب عادة بوجود حامض قوي حيث يمر من خلال أيون الكاربون الكاتيوني إما مفتوحاً أو جسرياً كحالة وسطية .

إن تسمية البيناكول جاءت من ترتب المركب المذكور إلى البيناكولون من خلال هجرة مجموعة الميثيل إلى ذرة الكاربون المجاورة (المعادلة التالية) :

$$R_2C(OH){-}C(OH)R_2 \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R_2C(OH){-}C(\overset{+}{O}H_2)R_2 \longrightarrow H_2O + R_2C(OH){-}\overset{\oplus}{C}R_2$$

بيناكول

$$R-\overset{R}{\underset{OH}{C}}-\overset{R}{\underset{\oplus}{C}}-R \longrightarrow R-\underset{\overset{\|}{\oplus OH}}{C}-\overset{R}{\underset{R}{C}}-R \rightleftharpoons H^{+} + R-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\overset{R}{\underset{R}{C}}-R$$

بيناكولون

إن القوة الدافعة للترتـــب هـــي حـــذف البروتـــون مـــن مجموعـــة الهيدروكسيل لتكوين الألدهيد أو الكيتون . لذلك فإن مركبات أخرى إضـــافة إلى الدايولات −1 ، 2 يمكن أن تعاني من هذا الترتب .

وعلى وجه التحديد المركبات التي يمكـــن أن تـــؤدي إلـــى تكـــوين أيون كـــاتيون كـــاربوني ألفـــا إلـــى ذرة الكـــاربون الحاملـــة لمجموعـــة الهيدروكسيل . فمثلاً تترتب مركبات بيتا – هالوهايدرن عند معاملتهـــا مـــع أكاسيد Ag^{+} أو Hg^{2+} .

$$-\overset{R}{\underset{OH}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}- \xrightarrow[\text{(or } Hg^{2+})]{Ag^{+}} -\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\overset{R}{\underset{|}{C}}- + H^{+} + AgX \ (\text{or } HgX^{+})$$

وبنفس الأسلوب تترتب الكحولات الحاوية على مجموعة أمين ألفـــا إلى مجموعة الهيدروكسي مكونة الألدهيدات أو الكيتونات عند تفاعلهـــا مـــع الحامض النتري **(HNO_2)** .

إن هذا الترتب يمر من خلال تفاعل مجموعة الأمين مع الحـــامض النتري مكونة أملاح الدايزونيوم التي تعد غير ثابتة مما يجعلها تفقد مجموعة

النيتروجين مكونة أيون الكاربون الكاتيوني الذي يعاني من ظاهرة الترتب بنفس الأسلوب الذي تعانيه مركبات البيناكول كما في المعادلة التالية :

$$R_2C(OH)-C(R)_2NH_2 \xrightarrow{HONO} R_2C(OH)-\overset{+}{C}R_2 \longrightarrow R-\underset{\overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-CR_3 \longrightarrow R-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CR_3$$

لذلك يسمى التفاعل الأخير بإزالة الأمين البيناكولي (**pinacolic deamination**) . إن الكيمياء الفراغية لهذه الترتبات تعد المفتاح الرئيسي لدراسة وتحديد موقع وطبيعة المجموعة المهاجرة . ولهذا الغرض تمت دراسة الكيمياء الفراغية للمركبات الحلقية الحاوية على مجموعتي هيدروكسيل لذرات الكاربون ألفا وبيتا .

فلقد وجد إن مجموعة الميثيل الواقعة ترانس إلى مجموعة الهيدروكسيل في مركب 1 ، 2 – ثنائي – ميثيل – 1 ، 2 – دايول هكسان حلقي هي التي تهاجر عند معاملته مع الحامض كما في المعادلة التالية :

ترانس – 1 ، 2 ثنائي ميثيل – 1 ، 2 – دايول هكسان حلقي

بينما تعاني مجموعة الميثلـين الواقعـة تـرانس إلـى مجموعـة الهيدروكسي في المركب سس – 1 ، 2 – ثنائي ميثيـل – 1 , 2 – دايـول هكسان حلقي (أي أن مجموعة الميثيل تكون سس إلى مجموعة الهيدروكسي) من ظاهرة الترتب مؤدية إلى تقليص في حجم الحلقة السداسية وتكوين حلقة خماسية كما في المعادلة التالية :

سس – 1 ، 2 ثنائي ميثيل – 1 ، 2 – دايول هكسان حلقي

ويلاحظ من التفاعلين الآخرين أن المجموعة المهاجرة يجب أن تكون ترانس إلى المجموعة التاركة وأن هذا يؤدي إلى انقلاب في ترتيب الجزئية . فعند معاملة 2 – امينو– 1 ، 1 – ثنائي فينيل – 1 – بروبانول مع الحامض النتري يتكون 1 ، 2 – ثنائي – فينيل – 1 – بروبانون مع حدوث انقلاب في الترتيب بنسبة حوالي 88% إضافة إلى 12% الحفاظ على الترتيب كما فـي المعادلة التالية :

2– أمينو –1 ، 1– ثنائي فينيل – 1– بروبانول

1 ، 2 – ثنائي فينيل – 1 – بروبالون

إن الكيمياء الفراغية لهذا الترتيب مشابه لتفاعلات S_N^1 ممـــا يعـــزز فكرة تكوين ايون الكاربون الكاتيوني المفتوح كحالة وسطية . ولقد توســـعت هذه الدراسة من قبل كولن (**Collins**) بتجارب متميزة مستخدماً فيهـــا 2 – امينو – 1 ، 1 – ثنائي فينيل – 1 – بروبـــانول ذا خـــصوصية مجـــسامية مؤشرة بالكاربون – 14 في إحدى مجاميع الفينيل كما في الشكل التالي :

HNO$_2$ / –N$_2$

انقلاب في الترتيب

هجرة Ph^* في الجهة الخلفية

2 – أمينو – 1 ، 1– ثنائي فينيل – 1 – بروبانول

(1)

(2)

(88 %)

(6)

الحفاظ على الترتيب

هجرة Ph في الجهة الأمامية

(3)

(12 %)

(7)

انقلاب في الترتيب

هجرة Ph

(4)

(غير مفصول)

(8)

الحفاظ في الترتيب

هجرة Ph^*

(5)

(غير مفصول)
(9)

وتم تحليل نواتج التفاعل وتحديد موقع مجموعة الفينيل المؤشرة في كل حالة فوجد أن الناتج المتكون من هجرة مجموعة الفينيل المؤشرة (***Ph**) يكون ذا نسبة كبيرة (88%) عند مقارنته مع الناتج المتكون من هجرة مجموعة الفينيل غير المؤشرة (12%) .

إضافة إلى أن هجرة مجموعة الفينيل المؤشرة تحدث انقلاب في الترتيب حول ذرة الكاربون (α) بينما هجرة مجموعة الفينيل غير المؤشرة تحدث مع الحفاظ على الترتيب حول ذرة الكاربون (α) . إن هذه النتائج غير المتوقعة توضح ما يلي :

<u>أولاً</u> : إن التأثيرات الفراغية مهمة في تعين مسار التفاعل حيث أن مركب الأمينو هايدرين يفضل الهيئة الأولى على بقية الهيئات (أي أن ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة الكاربون α تقع بين مجموعتي الفينيل الكبيرة والوجودة على ذرة الكاربون α) .

<u>ثانياً</u> : يسير التفاعل من خلال تكوين أيون كاربون كاتيوني حر فمثلاً يتفاعل أيون الكاربون الكاتيوني الموجودة في الهيئة الثانية من خلال هجرة مجموعة الفينيل المؤشرة (***Ph**) مؤدياً إلى انقلاب في الترتيب حول ذرة الكاربون ألفا مكوناً الكيتون السادسة بنسبة 88% .

<u>ثالثاً</u> : إن عمر الأيون الكاربوني قصير بحيث لا يسمح لها بالدوران وتغير ترتبها الفراغي إلا إنه من المحتمل إن يتحول قسم من أيون الكاربون الكاتيوني الوسطي إلى الهيئة الثالثة من خلال الدوران حول الرابطة $C_\alpha - C_\beta$ بزاوية قيمتها 60° مكوناً الكيتون السابقة بنسبة 12% .

رابعاً : إن عدم تكوين الكيتونات الثامنة والتاسعة يدل على إن الفترة الزمنية بين تكوين أيون الكاربون الكاتيوني وهجرة مجموعة الفينيل يجـــب أن تكون قصيرة . أي أنها أقصر من الوقت اللازم للدوران حول الرابطة $C_\alpha - C_\beta$ بزاوية مقدارها 120° في أيون الكاربون الكاتيوني .

وبنفس الأسلوب تمكن كورتن من دراسة تفاعل إزالة الأمـــين مـــن الأضداد الضوئية للمركب 2 – امينو1 – انيسيل 1 – فينيل – 1 – بروبانول (العاشرة والحادي عشر) . حيث يتفاعل المتشكل (العاشر) مـــن خـــلال تكوين الأيون الكاربوني (الثاني عشر) الذي يعاني من هجـــرة مجموعـــة الفينيل (**ph**) من الجهة المقابلة مكوناً الناتج الثالث عشر بنسبة 88% .

أو أن يتحول إلى الأيون الكاربوني الرابع عشر الذي يعـــاني مـــن هجرة مجموعة الانيسيل (**Ar**) من الجهة الأمامية معطياً الناتج (الخـــامس عشر) بنسبة 12% أما المتشكل الثاني (الحادي عشر) فإنه يعطي وبطريقة مماثلة النواتج (السابع عشر) و (التاسع عشر) بنسبة 94% و 6% على التوالي من خلال وسطية الأيون الثامن عشر .

إن هجرة مجموعة الأنيسيل في هيئة أيـــون الكـــاربون الكـــاتيوني السادس عشر لإعطاء الكيتون (السابع عشر) بنسبة 94% يمكن أن يفـــسر وذلك م خلال وجود مجموعة الميثوكي الدافعـــة للالكترونـــات فـــي هـــذه المجموعة .

ولكن هذا لا ينطبق على هيئة أيون الكاربون الكـــاتيوني (الرابـــع عشر) الذي يعطي الكيتون (الخامس عشر) بنسبة 12% وهـــو لا يفـــسر تكوين الكيتون (الثالث عشر) بنسبة 88% مـــن هيئـــة أيـــون الكـــاربون الكاتيوني (الثاني عشر) . من هذا يتضح ما يلي :

(i) توجد المركبات العضوية من هذا النمط على هيئة أحد الأضداد الثابتة أي أنها لا تعاني من الدوران الحر حول الرابطة $C_\beta - C_\alpha$ لتكوين أضـــداد ضوئية متكافئة النسبة .

(ii) في كل حالة . تعطي أملاح الدايزوينوم الأكثر استقراراً أيون كـــاربون كاتيوني الذي تنتقل فيه مجموعة الفينيل أو الأريل الموجـــودة بالـــشكل ترانس لإعطاء كيتون بنسبة عالية مع انقلاب في الترتيب بينمـــا يـــؤدي الدوران حول الرابطة $C_\beta - C_\alpha$ وبزاوية 60° إلى تكوين الكيتون الآخر بنسبة قليلة مع إعادة في الترتيب .

(11)

2– أمينو – 1 – أنيسيل – 1 – فينيل – 1 – بروبانول– ثريو

(16) (18)

(17) (94%)

(19) (6%)

(12) (14)

(15) (12%)	(13) (88%)	(10) 2- أمينو – 1 – أنيسيل – 1 – فينيل – 1 – بروبانول- أرثيرو

تأثيرات المجموعة المجاورة :

عند معاملة أي مركب كحولي مع هاليد الهيدروجين يتكــون هاليــد الالكيل كناتج أساسي (إذ ابتعدنا عــن الكحــولات الثالثيــة التــي تعطــي الاوليفينات كناتج أساسي) وذلك من خلال تفاعل $S_N{}^2$ أو $S_N{}^1$ معتمداً علــى نوع الكحول المستعمل (المعادلة التالية) :

$$R - OH \xrightarrow{HX \text{ or } PX_3} R - X$$

ولكن هناك بعض الحالات تكون فيها سرعة التفاعل أكثر بكثير من المتوقعة إضافة إلى إعادة في الترتيب حول المركز الكيرالي للناتج المتكــون وليس انقلاباً ($S_N{}^2$) أو نواتج راسيمية ($S_N{}^1$) .

وفي هذا النوع من المركبات يلاحظ عادة عــن وجــود مجموعــة حاوية على زوج الكتروني طليــق موجــود علــى ذرة الكــاربون بيتــا بالنسبة للمجموعة التاركة . يطلق على تأثير هــذا النــوع مــن المجــاميع بتأثير المجموعة المجاورة .

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ Z - C - R \\ | \\ R - C - X \end{array} \xrightarrow{Y} \begin{array}{c} R \\ | \\ \underline{Z} - C - R \\ | \\ R - C - Y \end{array} \quad + \quad X$$

R **R**

إن ميكانيكية التفاعل ليست هي S_N^1 أو S_N^2 بصورتها المطلقة بـــل هي تفاعلان تعويضيان من تفاعلات S_N^2 يؤدي كل منهما إلى انقـــلاب فـــي ترتيب الجزيئية مما يجعل الترتيب النهائي للجزيئة معاداً .

ففي الخطوة للأولى من التفاعل تعمل المجموعة المجاورة **(Z)** على شكل مجموعة نيكلوفيلية دافعة المجموعة التاركة **(X)** مكونة مركباً جسرياً كاتيونياً وسطياً ، بينما تشمل الخطوة الثانية دفع المجموعة المجـــاورة فـــي المركب الوسطي من قبل المجموعة النيكلوفيلية الخارجيـــة **(Y)** لإعطـــاء الناتج المعوض (المعادلة التالية) :

إن الإثبات الأول والمهم الدال على صحة هذه الميكانيكية يكمن فـــي التفاعلات التي أجراها ونستاين ولوكاس حيث وجد عنـــد تفاعـــل المـــزيج الراسيمي من مركبات ثريو 3 – برومو – 2 – بيوتانول (العشرون) مـــع حامض الهيـــدروبروميك يتكونـــا مزيجـــاً راســـيمياً مـــن 2 ، 3 – ثنـــائي بروموبيوتان (الحادي والعشرون) بينما أعطى المزيج الراسيمي (الثـــاني والعشرون) متشكل الميزو (الثالث والعشرون) (المعادلة التالية) :

2 ، 3 ثنائي برومو بيوتان (راسيمي)   ثريو 3– برومو –2– بيوتانول (راسيمي)

ميزو –2 ، 3 – ثنائي برومو بيوتان   اريثرو – 3– برومو –2– بيوتانول (راسيمي)

وتدل هذه النتائج على إعادة في الترتيب الفراغي لنواتج التفاعل ، وحيث أن جميع المركبات الناتجة من التفاعلات أعلاه (المعادلة السابقة) هي غير نشطة بصرياً لذلك لا يمكن استعمال المقطاب للتميز بينهما . بينما يمكن التميز بينهما من اختلاف درجة غليانهما ومعامل انكسارهما . والأكثر من هذا هو أن أي من متشكلات ثريو 3 – برومو – 2 – بيوتانول (الرابع والعشرون) يعطي لوحده مزيجاً راسيمياً من المتشكل 2 ، 3 – ثنائي برومو بيوتان (الخامس والعشرون) .

مما يدل على وسطية أيون البرومونيوم الجسري المتكون من تأثير مجموعة الهيدروكسيل المجاورة (**OH**) . تتصل مجموعة البروم النيكلوفيلية الخارجية (Br^-) بصورة متساوية بأحد ذرات الكاربون للأيون الجسري معطية مزيجياً راسيمياً من الأنداد ثنائي بروموبيوتان (المعادلة التالية) :

(أ)

(ب)

2 ، 3 ثنائي برومو بيوتان
(راسيمي)   (25)

ثريو -3- برومو - 2- بيوتانول
مبرتن   (24)
(فعال بصرياً)

وفي هذا المجال يمكن الإشارة إلى أهم المجاميع المجاورة إلى أي مجموعة تاركة والتي يمكن أن تؤثر في سير التفاعل بواسطة زوجها الالكتروني الطليق : **OH ، OR ، COOR ، OCOR** ، **COO^- ، (ليس COOH) ، Br, I (ليس Cl) NH_2 ، O^- ، S^-** ، **SR ، SH ، NHCOR ، NR_2 ، NHR** .

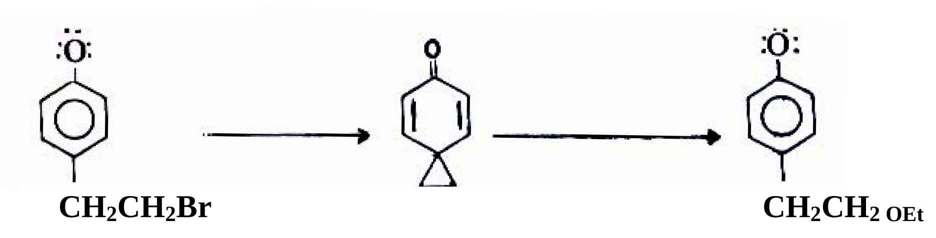
كما وأن هناك مجاميع أخرى غير حاوية على زوج الكتروني طليق مثل مجموعة الفينيل والرابطة المزدوجة التي تؤثر في سرعة التفاعل عند تجاوزها مع المجموعة التاركة باستعمالها الكترونات **π** وذلك من خلال تكوين أيون كاربون كاتيوني غير تقليدي **(nonclassical)** كحالة وسطية .

فمثلاً يتذّوب ثريو - توسيلات 3 - فينيل - 2 - بيوتانول (السادس والعشرون) بوساطة حامض الخليك ليعطي مزيجاً راسيمياً من اسيتات 3 - فينيل - 2 - ميثيل- 2 - بيوتيل (السابع والعشرون) وذلك من وسطية أيون البنزونيوم (معادلة الثامن والعشرون) .

Me H Ph OTs Me H ⟶ Me H HOAc Me H HOAc هجوم متساوي ⟶ Me H Ph OAc Me H + Ph Me H Me H OAc

L (+) – ثريو – توسيلات –3– فينيل –2– بيوتانول		اسيتات –3– فينيل –2– ميثيل – 2– بيوتيل (مزيج رسيمي)
(26)	(28)	(27)

أن تأثير مجموعة الفينيل يكون أكبر عند وجـود مجموعـة دافعـة للالكترونات وخاصة عند الموقع بارا . لذلك فـإن تفاعـل 2 – (بـارا – هيدروكسي فينيل) – بروميد الايثيل وذلك لأن مجموعة الفينيل تشارك فـي تكوين مركب وسطي مستقر (المعادلة التالية) :



CH_2CH_2Br CH_2CH_2OEt

" الأسئلـــــــة "

(1) عند معاملة البيروكسيدات الاليفاتيـــة $R_2CHO\text{-}OH$ و $RCH_2O\text{-}OH$ مع الحامض تتكون الألدهيدات والكيتونات كنواتج عضوية فقط . مـــاذا يعني هذا في ضوء المجاميع المهاجرة ؟ وضح ذلك مع المعادلات .

(2) يتكون بارا – مثيل بنزالدهيد (61%) وبارا – كريسول (38%) من معاملة هايدروبيروكسيد بارا – مثيــل البنزيــل $(P.CH_3CH_4CH_2O\text{-}OH)$ مع الحامض . (أ) كيف يمكن تفسير تكوين هذه المركبات ؟ وما المركبات الأخرى التي يمكن إن تتكون . (ب) مـــاذا تعنـــي النـــسب المئوية المؤشرة إزاء كل ناتج .

(3) علق على التفاعلات التالية :

أ : 1 ، 1 ، 2 – ثلاثي فينيل – 2 – أمينو – 1 – بروبـــانول **HONO** 1 ، 2 ، – ثلاثي فينيل – 1 – بروبانون .

ب : 2 – فينيل – 1 – ايودو – 2 – بروبانول $\xrightarrow{Ag^+}$ بنزيل ميثيـــل كيتون .

(4) تعاني الجلايكولات التالية من ترتبات تتناسب مع صيغها التركيبية التـــي تمر من خلال أيون الكاربون الكاتيوني . وضح ذلك مع الإشـــارة إلـــى أيون الكاربون الكاتيوني الأكثر ثباتاً .

(أ) 1 ، 2 – بروبان دايول .

(ب) 2 – ميثيل – 1 ، 2 – بروبان دايول .

(جـ) 1 – فينيل – 1 ، 2 – إيثان دايول .

(د) 1 – فينيل – 1 ، 2 – بروبان دايول .

(هـ) 1 ، 1 – ثنائي فينيل – 2 ، 2 – ثنائي ميثيل – 1 ، 2 – إيثان دايول .

(و) 1 ،1 ، 2 – ثلاثي فينيل – 2 – ميثيل – 1 ، 2 – إيثان دايول .

(5) ما الناتج المتكون من معاملة 1 ، 1 – ثنائي فينيل – 2 – أمينو – 1 – بروبان مع الكواشف التالية : (أ) حامض لا عضوي مثل **HCl** . (ب) الحامض النتري . وضح ذلك مع الإشارة إلى وسطية أيون الكاربون الكاتيوني .

(6) ارسم الصيغة التركيبية المتوقعة للكاتيون الكاربوني المتكون خلال كل من التفاعلات التالية :

أ) 1 ، 1 – ثنائي فينيل –1 ، 2 – بروبان دايول مع الحامض .

ب) 1 ، 1– ثنائي فينيل – 2 – أمينو – 1 – بروبانول مع **HONO** .

الباب الثالث
الأنيونـــات الكاربونيـــة

البـــاب الثـــالث

الأنيونـــــات الكاربونيـــــة

حامضية الألفا – هيدروجين :

لقد تعلمنا من خلال دراستنا للألديهيدات والكيتونـــات أن مجموعـــة الكاربونيل تعمل على تحديد قسم من كيمياء هذه المركبات وذلك من خـــلال توفيرها للموقع الذي تحدث عنده الإضافة النيوكليوفيلية .

ويمكننا الآن التطرق إلى القسم الآخر من تفاعلات هـــذه المركبـــات والذي تعمل فيه مجموعة الكاربونيل على تقوية حامضية ذرات الهيدروجين المتصلة لذرة كاربون – ألفا ، وبهذا النوع من التأثير سوف ينفـــتح أمامنـــا المجال لدراسة نوع آخر من التفاعلات الكيميائية والتي تعد من التفـــاعلات المهمة وخاصة في التحضيرات العضوية .

إن تأين مركب الكاربونيل الحاوي على ذرة ألفا – هيدروجين بتأثير قاعدة **(:B)** سوف يعطي أيون الاينولات **(1) (enolate)** والذي هو عبارة عن هجين روزناتي أو رنيني **(resonance hydrid)** لتركيبين واهبين هما **(2)** و **(3)** هذين التركيبين يمكنهما الرنين من خلال مـــساهمة مجموعـــة الكاربونيل .

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}- + :B \rightleftarrows -\overset{|}{C}\cdots\underset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}- + B:H$$

(1)

$$\left[-\overset{|}{\underset{\cdot\cdot}{C}}-\underset{:O:}{\overset{|}{C}}- \longleftrightarrow -\overset{|}{C}=\underset{:O:^{-}}{C}-\right] \qquad -\overset{|}{C}\cdots\underset{O^{\ominus}}{C}-$$

(2) **(3)**

ولا يتكون مثل هذا النوع من الرنين من خلال سحب هيدروجينات – بيتا أو – جاما في المركبات الكاربونيلية المشبعة . ونجد أن القاعدة الأكثر شيوعاً والتي يمكن أن تستخدم لهذا الغرض هي أيون الهيدروكسيل **(OH^-)** ، ولو أنه في بعض الحالات تم استخدام قواعد أقوى مثل ثالثي بيوتوكسيد الألومنيوم .

كما أن أيون الهيدروكسيد هو ليس بالقاعدة الكافية القوة لكي يحول جميع الالديهيد أو الكيتون إلى أيون الأينولات المناظر ، هذا يعني بأن الأتزان في المعادلة السابقة سيميل إلى جهة اليسار ، إلا أنه سوف يكون هناك ما فيه الكفاية من أيون الأينولات لكي يسير من خلاله التفاعل .

وعلى هذا الأساس ، يمكن القول بأن مجموعة الكاربونيل قد أثرت في حامضية ذرات الفا – هيدروجين وذلك من خلال مساعدتها على استيعاب الشحنة السالبة المتكونة ، وكما تفعله في الأحماض الكاربوكسيلية المعادلة التالية :

$$-C(=O)-O-H \rightleftharpoons -C(\cdots O)(\cdots O)^{\ominus} + H^{+}$$

$$-C(=O)-C(-H) \rightleftharpoons -C(\cdots O)(\cdots C)^{\ominus} + H^{+}$$

ومن الملاحظ أن ذرات ألفا – هيدروجين لأي الديهيد أو كيتون هي ذات خاصية حامضية ضعيفة ، المهم أن هذه الهيدروجينات هي أكثر حامضية من أية ذرات هيدروجين أخرى في الجزيئة وأن

حامضية هذه الهيدروجينات كافية لاستغلالها في تحضير أيون الأينولات بتأثير القواعد .

هلجنة الكيتونات المحفزة بحامض أو قاعدة :

من الممكن هلجنة الكيتونات الحاوية على ألفا – هيدروجين عند الموقع ألفا بالكلور ، البروم أو اليود ولكن ليس مع الفلور كما بالمعادلة التالية. ويستخدم لهذا الغرض حامض أو قاعدة كعامل محفز للهلجنة .

$$-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- + X_2 \xrightarrow{H^+ \text{ أو } OH^-} -\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- + HX \qquad X_2 = Cl_2, Br_2, I_2$$

الهلجنة المحفزة بقاعدة :

عند برومة الأسيتون فإنه يتكون ألفا – برومو أسيتون كما بالمعادلة التالية . ولقد لوحظ بأن تكون الناتج يمكن أن يعجل باستخدام قاعدة مثل أيون الهيدروكسيل أو أيون الخلات .

$$\underset{\text{أسيتون}}{CH_3COCH_3} + Br_2 + :B \longrightarrow \underset{\text{برومو أسيتون}}{CH_3COCH_2Br} + Br^- + H:B$$

لقد وجد ، إنه عند هلجنة الكيتونات غير المتناظرة فإن الدرجة التفضيلية والتي تحدث عندها الهلجنة تتبع الترتيب التالي :

$$\overleftarrow{CH \gg -CH_2 \gg -CH_3}$$

الدرجة التفضيلية تزداد بهذا الاتجاه

وعليه فإنه يتوقع تكون خليط من النواتج .

وفي التفاعل السابق وجد أنه من خلال دراسة الكيمياء الحركية للتفاعل، بأن سرعة التفاعل تعتمد على تركيزي الأسيتون والقاعدة ولا تعتمد على تركيز البروم إطلاقاً ، وهذا يعني بأن الخطوة المحدودة لسرعة هذا التفاعل لا تعتمد على تركيز البروم .

السرعة = k [الأسيتون] [:B]

وبهذا فإن الدراسات الحركية تتفق مع الميكانيكية التالية لتفاعل البروم مع الأسيتون المحفز بقاعدة . حيث تتضمن الخطوة الأولى ، وتعتبر هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل أو ما يسمى بالخطوة الضابطة للتفاعل ، وفيها يكون السحب البطئ للبروتون من جزيئة الأسيتون لتكوين الأنيون الكاربوني **(1)** .

أما الخطوة الثانية فتتضمن التفاعل السريع مع البروم لتكوين الناتج النهائي وكما موضح في المعادلة التالية :

$$CH_3C(=O)CH_3 + :B \rightleftharpoons H:B + CH_3C(\overset{\ominus}{O})=CH_2 \quad (I)$$

خطوة بطيئة

$$CH_3C(\overset{\ominus}{O})=CH_2 \;(I) + Br_2 \longrightarrow CH_3C(=O)\ldots$$

خطوة بطيئة

خطوة سريعة

يأتي التأكيد القوي لهذه الميكانيكية من خلال دراسة الكيمياء الحركية لتفاعل اليود مع الأسيتون ، حيث وجد أن هذا التفاعل شبيه تماماً لتفاعل البروم مع الأسيتون من حيث أن سرعة التفاعل لا تعتمد إطلاقاً على تركيز اليود وإنها أي السرعة مساوية تماماً لسرعة تفاعل الأسيتون مع البروم ، ويمكن القول بأن : **سرعة الهلجنة = ثابت السرعة k [أسيتون] [قاعدة]**

مع العلم أن قيمة ثابت السرعة **k** هو ثابت بغض النظر عــن نــوع الهالوجين المستخدم .

ولقد تم استخدام عوامل أخرى لهلجنة الكيتونات فللكلورة مــثلاً تــم استخدام كلوريد السلفوريل أو كلوريد النحاسيك أما للتفاعل مع البروم فإنه من الممكن استخدم **N** – بروموسكسينيميد .

<u>الهلجنة المحفزة بحامض :</u>

من ناحية أخرى فإنه يمكن تفاعل البروم مع الأســيتون باســتخدام حامض كحافز كما في المعادلة التالية :

$$CH_3CCH_3 + Br_2 \xrightarrow{\text{حامض}} CH_3COCH_2Br + HBr$$

عند إجراء الدراسات الحركية لهذا التفاعل تبين أن ســرعة تكــون ألفا – برومو أسيتون تعتمــد علــى تركيــزي الأســيتون والحــامض ولا تعتمد على تركيز الهالوجين ، وهذا يعنــي وكمــا فــي التفاعــل المحفــز بقاعدة ، أن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز الهــالوجين في تكونها .

من هذا يمكن وضــع ميكانيكيــة تختلــف كليــاً عــن الميكانيكيــة للتفاعل المحفز بقاعدة . في هــذه الميكانيكيــة تكــون الخطــوة المحــددة لسرعة التفاعل هي خطــوة تكــوين الاينــول والتــي تتــضمن خطــوتين الأولى سريعة من خلالهــا يــضاف البروتــون بتفاعــل متعــاكس علــى ذرة أوكسجين الكاربونيل يعقبها الفقدان البطئ لذرة ألفا – هيدروجين وكمــا في التتابع التالي :

(1) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H:B \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{+\,OH}{\|}}{C}-CH_3 + :B$ خطوة سريعة

(2) $CH_3-\underset{\underset{+OH}{\|}}{C}-CH_3 + :B \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + H:B$ خطوة بطيئة

اينول

(3) $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + X_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{+\,OH}{\|}}{C}-CH_2X + X^-$ خطوة سريعة

X Br I

(4) $CH_3-\underset{\underset{+\,OH}{\|}}{C}-CH_2X + :B \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2X + H:B$ خطوة سريعة

وحين يتكون الاينول في الخطوة الثانية فإنه يتفاعل بسرعة مع الهالوجين كما في الخطوة الثالثة ، أما الخطوة الأخيرة فهي ببساطة فقدان البروتون المكتسب لتكوين الناتج النهائي . وفيما يلي بعض الأمثلة على هلجنة الكيتونات المختلفة .

$$\text{cyclohexanone} + Br_2 \xrightarrow{H^+} \text{2-bromocyclohexanone} \cdot HBr$$

هكسانون حلقي ألفا – برومو هكسانون حلقي

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + I_2 + OH^- \longrightarrow \left[CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CI_3\right] \xrightarrow{OH^-} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-COO^- + CHI_3$$

ميثيل ثالثي بيوتيل كيتون

أيون اسيتات ثلاثي ميثيل هالوفورم

تكـــــاثف الالـــــدول :

تعاني الالديهيدات والكيتونات الحاوية على ألفا – هيـــدروجين مـــن تكاثف ذاتي بتأثير قاعدة أو حامض مخففين ، إلا أنه تـــستخدم فـــي أغلـــب الحالات قواعد مخففة لتعطي بيتا – هيدروكسي الديهيد أو بيتا – هيدروكسي كيتون . يسمى هذا النوع من التكاثف تكاثف الدول . وفيما يلي بعض الأمثلة لهذا النوع من التكاثفات كما في :

$$CH_3-CH=O + H-CH_2-CH=O \xrightarrow{OH^-} CH_3-CH(OH)-CH_2-CH=O$$

2 مول من اسيتالديهيد — بيتا – هيدروكسي بيوتير الدهيد (3- هيدروكسي بيوتانال)

$$CH_3CH_2-CH=O + CH_3-CH_2-CH=O \xrightarrow[\text{مخففة}]{OH^-} CH_3CH_2-\overset{\beta}{C}H(OH)-\overset{\alpha}{C}H(CH_3)-CH=O$$

2 مول من بروبيونالديهيد — بيتا – هيدروكسي – ألفا – ميثيل الديهيد

$$CH_3-C(CH_3)=O + H-CH_2-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-C(=O)-CH_3$$

2 مول من أسيتون — 4 – هيدروكسي – 4 – ميثيل – 2 – بنتانون

يتضح من الأمثلة السابقة أن الالديهيدات (اسيتالديهيد وبروبيونالديهيد) والكيتون (الأسيتون) والتي عانت من التفاعل احتوت جميعها ذرة ألفـــا – هيدروجين ، وعليه فإن الالديهيدات والكيتونات التي يرغـــب بتكثفهـــا مـــن

خلال تكاثف الدول يجب أن تحتوي على ألفا – هيدروجين شرطاً لحدوث التكاثف .

وفيما يلي بعض من المركبات الكاربونيلية التي لا يمكنها التكاثف ذاتياً تحت شروط تكاثف الدول (قاعدة مخففة) لعدم احتوائها على ذرة ألفا – هيدروجين . البنزالديهيد ، فورمالديهيد ، **2** ، **2** – ثنائي ميثيل بروبيونالديهيد ، البنزوفينون والكيتون ثلاثي التعويض **$ArCOCR_3$** .

ويمكن تصور الميكانيكية المقبولة لهذا التفاعل (والمحفز بقاعدة مخففة) بالخطوات التالية ، لقد استخدم الاسيتالديهيد كمثال توضيحي ونلاحظ أن الميكانيكية التالية تنطبق على أي الديهيد أو كيتون شرط احتوائه على ذرة ألفا – هيدروجين .

$$CH_3CHO + OH^- \rightleftharpoons H_2O + [CH_2CHO]^-$$

الخطوة الأولى **(2)**

$$CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + [CH_2CHO]^- \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{C}}-CH_2CHO$$

الخطوة الثانية **(3)**

$$CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{C}}-CH_2CHO + H_2O \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C_\beta}}-\overset{\alpha}{C}\,CH_2CHO + OH^-$$

الخطوة الثالثة

وتتضمن الخطوة الأولى سحب البروتون المتصل بذرة كاربون – ألفا وذلك بتأثير القاعدة لتوليد الأنيون الكاربوني المناظر **(2)** (الذي يعمل

كعامل نيوكليوفيلي) ، والذي يهــاجم ذرة كــاربون مجموعــة الكاربونيــل (لجزيئة أخرى غير متأثرة بالقاعدة) ليعطي الأيون **(3)** علماً بأن الــشحنة السالبة محمولة الآن على ذرة أوكــسجين الالــدول ، وهــذا يعنــي أن **(3)** هو الكوكسيد .

وفي الخطوة الأخيرة يعمل أيون الالكوكسيد **(3)** على سحب بروتون من جزيئة الماء المتكونة في الخطوة الأولى أو المستخدمة كمذيب أي قاعدة مخففة ليعطي الناتج النهائي ، بيتا – هيدروكسي الديهيــد ومعيــداً تكــوين القاعدة .

ومن الممكن إجــراء نفــس التفاعــل ولكــن باســتخدام حــامض كحافز والذي ميكانيكيته وبالطبع ستختلف عن ذلك المحفز بقاعــدة مخففــة وفيما يلي الخطوات والتي يتوقع بأن التفاعل المحفز بحــامض ســيمر مــن خلالها المعادلة التالية :

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H + H^+ \longrightarrow \left[CH_3\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}H}{\|}}{C}H \rightleftharpoons CH_3\underset{+}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}H \right]$$

$$CH_3\underset{+}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-H + \underset{\text{اينول}}{CH_2=\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H} \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCH_2\underset{+}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}H$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}H\underset{+}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}H \xrightarrow{-H^+} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H$$

وتتضمن الخطوة الأولى إضافة البروتون على مجموعة كاربونيــل الالديهيد ، يعقبها بخطوة منفصلة إضافة جزئية الالديهيــد المــضاف إليــه

بروتون على حالة الاينول لمركب الالديهيد ليعطي ناتج التكاثف والذي يفقد بروتوناً في خطوة منفصلة ليعطي الناتج النهائي .

ونجد أن مجموعة الكاربونيل لمركب الالديهيد لعبت في ميكانيكية التفاعل المحفز بقاعدة دورين مهمين في تكاثف الدول : الأول مساهمتها من خلال سحبها للالكترونات لجعل الهيدروجين ألفا ذا حامضية كافية بحيث يمكن سحب هذا النوع من البروتونات بقاعدة مخففة لتكوين الانيون الكاربوني ، أما التأثير الثاني فمساهمتها بتوفير المركز الذي حدثت عنده الإضافة .

أما في التكاثف المحفز حامضياً فإن الحامض لقد لعب دورين أولهما تحفيز تحول مركب الكاربونيل إلى أينوله وثانيهما توفير مركب الكاربونيل المضاف إليه بروتون والذي يمكن للأينول التفاعل معه بسهولة .

انتزاع الماء من نواتج الدول :

إن نواتج بيتا – هيدروكسي الديهيدات والتي تسمى أحياناً بالالدولات ، الديهيد – كحول وبيتا هيدروكسي كيتونات قد تعاني من انتزاع جزئية ماء إما بتسخين المحلول القاعدي للتفاعل ، أو بتفاعل منفصل محفز بحامض .

والنواتج التي ستتكون من انتزاع جزيئة ماء من الألدولات هي الكينات مقترنة أو متبادلة مع مجموعة كاربونيل والتي تسمي بصورة عامة بمركبات كاربونيل – ألفا – بيتا غير المشبعة أي أن الرابطة غير المشبعة هي بين ذرتي كاربون ألفا وبيتا وكما توضح الأمثلة التالية .

$$CH_3-\overset{H}{\underset{OH}{C^{\beta}}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{C}=O \longrightarrow CH_3-\overset{H}{\underset{\beta}{C}}=\overset{H}{\underset{\alpha}{C}}-\overset{H}{C}=O + H_2O$$

الدول

كروتونالديهيد (2- بيوتينال)

$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{OH}{C_{\beta}}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\underset{O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}-CH_3 \xrightarrow[\text{تسخين}]{I_2 \text{ كحامض لويس}} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{\beta}{C}}=\overset{H}{\underset{\alpha}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

أوكسيد المسيتيل

(4 – ميثيل – 3 – بنتين – 2 – أون)

ومن المعلوم أن الالكين المقترن مع حلقة بنزينية هو ذو استقرارية عالية . وهذا يعني بأن الألدولات التي تنتزع جزيئة ماء منها ستولد مثل هذا النوع من الالكينات المقترنة ستعطي مباشرة الالديهيد أو الكيتون غير المشبع ولا تحتاج إلى خطوة منفصلة لانتزاع الماء منها ، مثال على ذلك المعادلة التالية :

$$C_6H_5-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{MaOC_2H_5} \left[C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5 \right]$$

$$\xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{\beta}{C}}=\overset{H}{\underset{\alpha}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5$$

1 ، 3 – ثنائي فينيل – 2 – بيوتين – 1 – أون

<u>فائدة تكاثف ألدول في التحضير العضوي :</u>

من الممكن استغلال نواتج تكاثف ألدول وتحويلها إلى العديد من المركبات العضوية وذلك باستخدام العديد من التفاعلات العامة والتي يمكن أن

تعانيها مثل هذه المركبات ولقد تم التطرق إلى عدد منها فمثلاً يمكن انتـــزاع الماء لتكوين الديهيدات أو كيتونات – ألفا – بيتا – غير المشبعة .

كذلك فإنه يمكن تحويل مثل هذه النـــواتج إلـــى كحـــولات مـــشبعة وذلك عن طريق هدرجتها حفريـــاً ، حيـــث تحـــدث إضـــافة الهيـــدروجين إلى المركزين غير المشبعين ، رابطتي كـــاربون – كـــاربون وكـــاربون – أوكسجين المزدوجتين فمثلاً يمكن تحـــضير كحـــول البيوتيـــل الاعتيـــادي من ناتج تكاثف الاسيتألديهيد والذي يمكن استغلاله صناعياً في تحضير 2 – ايثيل – 1 – هكسانول .

$$2CH_3CHO \xrightarrow{OH^-} CH_3CHOHCH_2CH \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{=}CHCHO$$

كروتونالديهيد

$$\downarrow H_2, Ni$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

كحول البيوتيل الاعتيادي

$$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH_2CHOHCH(C_2H_5)CHO$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[250\ م^o]{Cu} CH_3CH_2CH_2CHO$$

$$CH_3CH_2CH_2CHOHCH(C_2H_5)CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH_2CH{=}C(C_2H_5)CHO$$

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}C(C_2H_5)CHO \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3CH_2CH_2CH_2CH(C_2H_5)CH_2OH$$

2 – ايثيل – 1 – هكسانول

كذلك من الممكن تحضير كحولات غير مشبعة من نواتج الألدولات إذا ما تم استخدام عوامل مختزلة انتقائية تعمـــل علـــى اختـــزال مجموعـــة

الكاربونيل تاركة رابطة كاربون – كاربون المزدوجة غير متأثرة بالعامـــل المختزل وأحد العوامل الانتقائية هو بوروهيدريد الــصوديوم ($NaBH_4$) ، فمثلاً تم تحضير الكحول الكرتوني من خلال استخدام هذا العامل وكما يوضح التتابع في المعادلة التالية :

$$CH_3\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + CH_2\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}}=O \xrightarrow{OH^-} CH_3\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}}-CH_2\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \longrightarrow CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + H_2O$$

$$\xrightarrow{NaBH_4 \,/\, H^+} CH_3CH=CHCH_2OH$$

كحول كروتوني

تكاثف ألدول المتقاطع :

يسمى التكاثف بين مركبين من مركبات الكاربونيل المختلفين (شرط أن يحتوي أحدهما على الأقل على ذرة – ألفا هيدروجين واحدة) وبوجـــود قاعدة مخففة بتكاثف ألدول المتقاطع . ولو أن هذا التفاعل يؤدي عملياً إلـــى خليط من النواتج ، والتي يعتمد عددها على نوع المركبين المتفاعلين .

إلا أنه وجد وتحت ظروف معينة بأنه يمكن الحصول على منتـــوج عالٍ من ناتج واحد ، من هذه الظروف :

أ- إذا كان أحد مركبي الكاربونيل لا يحتوي ذرة ألفا – هيـــدروجين فإنـــه سوف لا يحدث تكاثف بين جزيئتين من هذا المركب وكمثال علـــى ذلك الألديهيدات الأروماتية أو الفورمالديهيد .

ب- في حالة استخدام حافز .

ج- إذا تم إضافة مركب الكاربونيل الحاوي على ألفا – هيدروجين بصورة بطيئة على خليط المواد المتفاعلة والحافز ، فمثلاً تم تحضير الاكرولين (**Acroline**) عن طريق تكاثف مول من الفورمالديهيد مع مول من الاسيتألديهيد وعند درجة حرارة عالية كافية لكي تعمل على انتزاع الماء من ناتج الألدول الوسطي كما بالتفاعل التالي :

$$CH_2OH + CH_3CHO \xrightarrow{\text{سليكات الصوديوم}} HOCH_2CH_2CHO \xrightarrow{CO_3^{2-}} CH_2{=}CH\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H$$

اكرولين

ويمكن استغلال تكاثف ألدول المتقاطع في تحضير العديد من المركبات العضوية ذات الفائدة الصناعية وفيما يلي بعض الأمثلة كما يلي والتي تستخدم البنزالديهيد (لا يحتوي على ألفا – هيدروجين) كأحد مكونات التفاعل .

$$C_6H_5{-}CH{=}O \xrightarrow[30\ ^\circ\text{م}]{OH^-,\ CH_3CHO} C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}O$$

بنزالديهيد → سينا مالديهيد

$$C_6H_5{-}CH{=}O \xrightarrow[100\ ^\circ\text{م}]{OH^-,\ CH_3COCH_3} C_6H_5{-}CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

بنزال أسيتون

$$C_6H_5{-}CH{=}O \xrightarrow[20\ ^\circ\text{م}]{OH^-,\ CH_3COC_6H_5} C_6H_5{-}CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5$$

بنزال اسيتوفينون

تكاثف كليزن : تكون بيتا – كيتواسترات :

تعاني الاسترات الاليفاتية الحاوية علـــى الأقــل علـــى ذرة ألفـــا – هيدروجين واحدة من تكاثف ذاتي بوجـــود ايثوكـــسيد الـــصوديوم كقاعـــدة لتعطي بيتا – كيتو استرات ، يسمى هـــذا النـــوع مـــن التكـــاثف بتكـــاثف كليزن للاسترات .

والمثال التقليدي لهذا التكاثف هـــو تكـــوين اسيتواســـيتات الايثيـــل من اسيتات الايثيل . هذا التفاعل مشابه لتكاثف ألـــدول المحفـــز بقاعـــدة . كما يلي :

$$2CH_3COOC_2H_5 + Na^{+}\ {}^{-}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3COCHCOOC_2H_5^{-}Na^{+} + 2C_2H_5OH$$

$$\downarrow H^{+}$$

$$CH_3\overset{\beta}{C}OCH_2COOC_2H_5$$

بيتا – كيتواستر

وذرات ألفا – هيدروجين في الاسترات هي أقل حامضية مع أقرانها في الالديهيدات أو الكيتونات وذلك بسبب التداخل بين ذرات الأوكسجين فـــي مجموعة الاستر) ، إلا أن أيون الايثوكسيد هو ذو قاعدة كافية لتحويل قـــسم من اسيتات الايثيل إلى أيون الاينولات (أنيون كاربوني) وذلك من خـــلال سحب البروتون ألفا .

ونجد أن مجموعة كاربونيل الاستر تعمل في الخطوة الأولى علـــى نشر الشحنة السالبة المحمولة علـــى ذرة الكـــاربون مـــن خـــلال ســـحبها للالكترونات ، وبهذا فإنها تشجع سحب البروتون – ألفا ، أما فـــي الخطـــوة الثانية من الميكانيكية فيهاجم الأنيون الكاربوني مجموعة كاربونيـــل جزئيـــة

الاستر غير المتحول وذلك من خلال تفاعل تعويض نيوكليــوفيلي تقليــدي ليزيح أيون الايثوكسيد وليعطي مركب بيتا – كيتو استر .

وفي الختام وفي خطوة منفصلة فإن مركب بيتا – كيتو استر المتكون سيتفاعل مع أيون الايثوكسيد الموجود في خليط التفاعل والذي يعد قاعدة قوية ليكون الانيون الكاربوني وعليه يجب إضافة حامض لمعادلة الملح المتكــون وفيما يلي تتابع خطوات الميكانيكية التالية :

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + {}^-:\ddot{\underset{..}{O}}C_2H_5 \rightleftharpoons \left[{}^-\ddot{C}H_2-\overset{:\ddot{O}}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \longleftrightarrow CH_2=\overset{:\ddot{O}:^-}{\overset{|}{C}}OC_2H_5\right] + C_2H_5\ddot{\underset{..}{O}}H$$

$$CH_3\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + {}^-\underset{..}{C}H_2CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons \left[CH_3\overset{:\ddot{O}:^-}{\overset{|}{\underset{\underset{CH_2CO_2C_2H_5}{|}}{C}}}OC_2H_5\right]$$

$$\left[CH_3\overset{:\ddot{O}:^-}{\overset{|}{\underset{\underset{CH_2CO_2C_2H_5}{|}}{C}}}-\ddot{\underset{..}{O}}C_2H_5\right] \rightleftharpoons \left[CH_3\overset{:\ddot{O}}{\overset{\|}{\underset{\underset{CH_2CO_2C_2H_5}{|}}{C}}} + {}^-:\ddot{\underset{..}{O}}C_2H_5\right] \rightleftharpoons$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{..}{\bar{C}}HCO_2C_2H_5 + H\ddot{\underset{..}{O}}C_2H_5$$

ويتضمن تكاثف كليزن وكما تتضمن تكاثفات ألدول والتفاعلات ذات العلاقة بها ، الهجوم النيوكليوفيلي للانيون الكــاربوني علــى ذرة كــاربون مجموعة الكاربونيل المفتقرة للالكترونات ، ولقد لاحظنا في تكاثف ألدول بأن هذا الهجوم النيوكليوفيلي سيؤدي إلى تفاعل إضافة ، وهو التفاعــل المثــالي للالديهيدات والكيتونات .

بينما نجد في تكــاثف كليــزن أن الهجــوم النيوكليــوفيلي يــؤدي إلى تفاعل تعويضي وهو التفاعل المثــالي لمركبــات الاســيل . والمثــال

الآخر لتفاعل كليزن هو تكاثف بروبيونات الايثيل بوجود أيون الايثوكسيد المعادلة التالية :

$$2CH_3CH_2COOC_2H_5 + {}^{-}OC_2H_5 \longrightarrow CH_3CH_2CO\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{C}}COOC_2H_5^{-} + 2C_2H_5OH$$

$$\downarrow H^+$$

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{\overset{\beta}{C}}\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\alpha}{C}}HCOOC_2H_5$$

تكاثف كليزن المتقاطع :

تكاثف كليزن المتقاطع يشبه تكاثف الألدول المتقاطع من حيث أنه ذو فائدة صناعية عضوية محدودة ، وأن هذه الفائدة يمكن أن تستغل عندما يكون أحد مكونات التفاعل لا يحتوي على ذرة ألفا – هيدروجين . وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح استغلالات هذا التفاعل :

$$C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{^{-}OC_2H_5} C_6H_5\text{—}\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}\text{—}CH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

بنزوات الايثيل — اسيتات الايثيل — اسيتات ايثيل بنزويل

$$HCOOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{^{-}OC_2H_5} H\text{—}\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}\text{—}CH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

فورمات ايثيل — اسيتات ايثيل فورميل

$$C_2H_5O\text{—}\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}\text{—}OC_2H_5 + C_6H_5CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{^{-}OC_2H_5}$$

كاربونات الايثيل — اسيتات ايثيل فينيل

$$C_2H_5O\text{—}\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}\text{—}\overset{\displaystyle C_6H_5}{C}HCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

مالونات ايثيل فينيل

تفاعل ريفورماتسكي : تحضير بيتا – هيدروكسي استرات :

علماً من قبل أنه من الممكن توليد انيون كاربوني من خلال سـحب بروتون – ألفا لمجموعة كاربونيل (ألديهيد ، كيتون أو أستر) بتأثير قاعدة ، إلا أننا نعلم بأنه من الممكن وبسهولة توليد أنيون كاربوني من خلال تفاعـل هاليد الالكيل مع الخارصين وذلك من خلال تكوين مركبات عضوية فلزية .

ويمكن تطبيق مفهوم تفاعل هاليد الألكيـل مـع الخارصـين علـى الاسترات ، لذا فعند مفاعلة ألفا – برومو اسـتر مـع خارصـين وبوجـود الالديهيد أو الكيتون فإنه سيتكون نتيجة لتفاعل هذه المركبـات فيمـا بينهـا مركب بيتا – هيدروكسي استر .

ويسمى هذا التفاعل بتفاعل ريفورماتسكي وأنه أكثر الطرق شـيوعاً لتحضير أحماض بيتا – هيدروكسي ومشتقاتها . مثال على ذلـك تحـضير بيتا – هيدروكسيايزو ڤاليرات الايثيل مـن خـلال تفاعـل الأسـيتون مـع بروموسيتات الايثيل وبوجود الخارصين وكذلك التفاعل بـين البنزالديهيـد وألفا – برومو بروبيونات الايثيل . كما يلي :

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=O + BrCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[\text{ايثير جاف}]{Zn.} CH_3-\underset{\underset{OZnBr}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O,\ H^+}$$

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2COOC_2H_5$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + Br\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCOOC_2H_5 \xrightarrow[\text{ايثير جاف}]{Zn.} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCOOC_2H_5$$

وتتضمن ميكانيكية تفاعل ريفورماتسكي لتكوين بيتا – هيدروكسي استرات التفاعل بين ألفا – برومو استر والخارصين في الايثر الجاف لتكوين المركب الوسطي العضوي الخارصيني والذي لا يُعزل إنما يُستخدم مباشرة في التفاعل مع مركب الكاربونيل ليكون ناتج الإضافة الاعتيادي والذي يتحلل إلى الناتج النهائي عند إضافة الماء المحمض كما يلي :

$$BrCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{Zn} Br\overset{+}{Zn}\overset{\ominus}{C}H_2COOC_2H_5$$

$$BrZnCH_2COOC_2H_5 + CH_3-\overset{\delta+}{C}(CH_3)=\overset{\delta-}{O} \longrightarrow CH_3-C(CH_3)(OZnBr)-CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{H^+} CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2COOC_2H_5$$

ولقد استخدمت مركبات أخرى غير ألفا – بروموأستر وفي تفاعلات مشابهة لتفاعل ريفورماتسكي . من هذه المواد ألفا – هالونتريل (R-CHCN) وألفا – هالو – N,N – اميدات ثنائية التعويض بالإضافة إلى استخدام مركبات الاستر الثاينيلية والحاوية على هالوجين في الموقع جاما ($RCHBrCH = CH-CO_2R$) . إلا أن مركبات ألفا – بروموأستر تبقى الأكثر شيوعاً في تفاعل ريفورماتسكي .

ويمكن لأحماض بيتا – هيدروكسي واستراها المناظرة أن تفقد جزيئة ماء وبسهولة لتعطي أحماض أو أسترات – ألفا – بيتا – غير المشبعة والتي يمكن اختزلها إلى الأحماض أو الاسترات المشبعة .

بالإضافة إلى ذلك فأنه يمكن تحلل الاسترات لتعطي الأحماض المناظرة . لذلك يمكن اعتبار تفاعل ريفورماتسكي واحداً من التفاعلات المهمة في تحضير الأحماض الكاربوكسيلية المشبعة . كما يلي :

$$R-C(R')=O + BrC(R'')(H)COOC_2H_5 \xrightarrow[H^+]{Zn} R-C(R')(HO)-C(R'')(H)-COOC_2H_5 \xrightarrow{-H_2O} R-C(R')=C(R'')-COOC_2H_5$$

$$\xrightarrow{H_2,\ Ni} R-C(R')(H)-C(R'')(H)-COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{تحلل}} R-C(R')(H)-C(R'')(H)-COOH$$

<u>التفاعلات الأخرى ذات العلاقة بتكاثف الألدّول</u> :

هنالك العديد من التكاثفات التي لها علاقة وثيقة بتكاثف الألدول . تعرف هذه التفاعلات بأسماء مكتشفيها . تشترك جميع هذه التفاعلات مع تكاثف الألدول من حيث أنها تتضمن تكوين الأنيون الكاربوني من خلال سحب بروتون حامضي عند الموقع ألفا لمجموعة ساحبة للإلكترونات يعقبها مهاجمة هذا الأنيون على مجموعة كاربونيل .

ولقد استخدمت قواعد مختلفة لغرض توليد الأنيون الكاربوني مثل هيدروكسيد الصوديوم ، ايثوكسيد الصوديوم ، اسيتات الصوديوم والأمينات . أما المركب الكاربوني فيمكن أن يكون الديهيد ، كيتون ، انهيدريد أو استر . كما إن كيمياء هذه التفاعلات متشابهة لكيمياء تكاثف الألدول وفيما يلي بعض من هذه التكاثفات .

تكاثف النوفيناجيل :

يتـــضمن تكـــاثف النوفيناجيـــل التفاعـــل بـــين الألديهيـــدات أو الكيتونات " عادة تستخدم تلك التي لا تحتوي على ألفا – هيـــدروجين " مـــع مركبات من النوع $Z\text{-}CH_2\text{-}Z$ ، $ZCHRZ'$ وبوجود قاعدة مناسبة لتكـــوين الالكين ، وفيما يلي المعادلة العامة للتفاعل التالي :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + Z-CH_2-Z' \xrightarrow{\text{قاعدة}} \begin{matrix} Z-C-Z' \\ \| \\ R-C-R' \end{matrix}$$

ويمكن لـــ Z و ´Z في هذا التفاعل أن تكون أياً من المجاميع التالية SO_2OR, SO_2R, SOR, NO_2, CN, COOR, COR, CHO أو مجاميع أخرى ، كما يمكن استخدام أي مركب يحتـــوي علـــى هيـــدروجين فعال ، مثلاً الكلورفورم ، 2– ميثيل بيريـــدين ، الاســـيتيلينات الطرفيـــة ، البنتادايين الحلقي .

ولقد وجد وفي معظم الحالات المدروسة في هذا التكاثف أن النـــاتج الرئيس المعزول هو الأولفين ولم يتم عزل مركب الكحول إلا فـــي بعـــض الحالات القليلة جداً وفيما يلي بعض الأمثلة على هذا التكاثف :

$$PhCHO + CH_3COOH_2COOEt \xrightarrow{Et_3N} Ph-CH=\underset{\underset{COOH_3}{|}}{C}-COOEt$$

$$PhCHO + CH_3NO_2 \xrightarrow{NaOH} Ph-CH=CH-NO_2$$

$$CH_3COOH_3 + CHCl_3 \xrightarrow{KOH} CH_3-\overset{\overset{CHCl_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3$$

تفاعـــــل بيركـــــن :

يسمى تفاعل الألديهيدات الاروماتية مع الانهيدريدات بتفاعل بيركن . يعتمد تركيب الناتج المعزول على نوع الأنهيدريد المستخدم ، فعند اســتخدام انهيدريد يحتوي على ذرتي ألفا – هيدروجين فأن الناتج هو الاوليفين ولم يتم إطلاقاً عزل ملح الحامض بيتا – هيدروكسي .

إلا أنه وجد أن من الممكن عزل مثل هذا النوع من الملح وذلك عند استخدام انهيدريدات حاوية على ذرة ألفا – هيدروجين واحدة أي من النـــوع وذلك لعدم وجود إمكانية انتزاع الماء من الناتج ، القاعدة المــستخدمة فـــي تفاعل بيركن هي الملح الصوديومي أو البوناســيومي للحــامض المنــاظر للانهيدريد وفيما يلي المعادلة العامة ومثال على هذا التفاعل .

$$Ar\text{–}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}H + (RCH_2CO)_2O \xrightarrow{RCH_2COOK} Ar\text{–}\overset{\overset{H}{|}}{C}=\overset{\overset{R}{|}}{C}\text{–}COO^- + RCH_2COOH$$

$$C_6H_5CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} \underset{\text{حامض السيناميك}}{C_6H_5CH=CHCOOH}$$

بالإضافة إلى هذين التفاعلين المذكورين أنفاً فأنه يوجد العديــد مــن التفاعلات ذات العلاقة بهما وبتكاثف الألدول فمثلاً تفاعــل كــوب والــذي يتضمن تفاعل الهكسانون الحلقي مع سيانواسيتات الايثيل وبوجــود اســيتات الأمونيوم ، وتكاثف ديكمان الذي يكون فيه التفاعل ضــمن جزيئــة واحــدة تحتوي على مجموعتي استر لتعطي بيتا – كيتواستر حلقي .

ولقد وجد أن هذا التفاعل يكون ناجحاً عندما يتضمن تكوين مركبات حلقية ذات أنظمة خماسية وسداسية وسباعية الحلقة فقط .

الانيونات الكاربونية (II) تحضيرات استر المالونيك واستر الاسيتواسيتيك :

لقد تطرقنا إلى أهمية الأنيونات الكاربونية في التحضيرات العضوية خاصة تلك المتعلقة بالتكاثفات المحفزة بقاعدة أو حامض ، وسوف نستمر بالتطرق إلى كيمياء الأنيونات الكاربونية وبصورة خاصة إلى عملية تكوين روابط كاربون – كاربون جديدة نقع عند ذرة كاربون ألفا أي للمجموعة الساحبة للإلكترونات والتي ستكون فعالة نسبياً .

وسنتطرق بصورة خاصة إلى الكلة للمركبات العضوية الحاوية على مجموعة مثيلين فعالة وذلك لأهمية الأخيرة من حيث أن مجموعة الكاربونيل تجعل ذرات الهيدروجين المتصلة لذرة كاربون ألفا ذات خاصية حامضية نسبياً وأن نواتج الألكلة التي ستتكون ستبقى تحتفظ بمجموعة الكاربونيل مما يجعلها ذات فعالية مهمة .

وبذلك فهي ستعدّ طرق الألكلة والتي تستخدم لتحضيرات عضوية إضافية . وسنتعرض بالتفصيل إلى طريقتين من طرق الألكلة والتي تستخدم بصورة شائعة في التحضيرات العضوية أولهما تحضير استرمالونيك وتحضير استرالاسيتوأسيتيك .

تحضير استرمالونيك للأحماض الكاربوكسيلية :

تتضمن أحدى الطرق المهمة لتحضير الأحماض الكاربوكسيلية وبالذات المتفرعة منها . استخدام الملح الأينولاتي لمالونات ثنائي ايثيل كنيوكليوفيل والذي يمكن أن ينتج من خلال تفاعل مالونات ثنائي أيثيل مع قاعدة مناسبة ذات قوة كافية لتسحب البروتون الحامضي مثل ايثوكسيد الصوديوم لتعطي الأنيون الكاربوني .

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 + Na^{+}\,{}^{-}OC_2H_5 \rightleftharpoons CH(COOC_2H_5)_2^{-}Na^{+} + HOC_2H_5$$

ويمكن الكلـــة أنيونـــات الأينـــولات مـــن هـــذا النـــوع وبـــسهولة باستخدام هاليدات الألكيل أو أية عوامل أخرى والمستغلة لغرض الألكلـــة ، بالنسبة لهاليدات الألكيل فأنه يمكن استخدام الهاليدات الأليليـــة ، البنزيليـــة ، الثانوية والأولية .

أما الثالثية فأنها غالبـــاً لا تـــستخدم وذلـــك لأنهـــا ســـتعاني مـــن تفاعلات انتزاع أو إزاحة لتعطي الألكينات كما لا يمكن استخدام الهاليـــدات الاريلية لكونها غير فعالة والمعادلة التالية توضح مثالاً على هذا النوع مـــن الالكلة .

$$\mathbf{CH(COOC_2H_5)_2\,^{-}Na^{+} + RX \longrightarrow RCH(COOC_2H_5)_2 + Na^{+}X^{-}}$$

وكما علمنا فأن ناتج الألكلة الأولـــى لا يـــزال يحتـــوي علـــى ذرة هيدروجين حامضية .والتي يمكن استغلالها في الكلة ثانية لتكوين ناتج ثنائي الألكيل وكما في المعادلة التالية :

$$\mathbf{RCH(COOC_2H_5)_2 + Na^{+}\,^{-}OC_2H_5 \rightleftharpoons RC(COOC_2H_5)_2^{-}Na^{+} + C_2H_5OH}$$

$$\mathbf{\downarrow R'X}$$

$$\mathbf{RR'C(COOC_2H_5)_2 + Na^{+}X^{-}}$$

وتكمن ميزة هذا التحضير في أن ناتج الألكلة الأوليـــة أو الثانويـــة يمكن تحلله قاعدياً ليعطي الحامض ثنائي الكاربوكسيل التؤامي والذي يمكـــن أن يفقد وبسهولة مجموعة ثاني أوكسيد الكاربون فيما إذا تم تـــسخينه عنـــد درجة حرارة عالية .

وهذه الدرجة غالباً ما تكون أعلى من درجة انـــصهار الحـــامض ، ليتكون نتيجة لذلك الحامض الكاربوكسيلي المتفرع كما بالمعادلة التالية :

$$RCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O, OH^-, 100^\circ} RCH(COO^-)_2 \xrightarrow{H^+} RCH(COOH)_2 \xrightarrow{140^\circ} RCH_2COOH + CO_2$$

$$RR'C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O, OH^-, 100^\circ} RR'CH(COO^-)_2 \xrightarrow{H^+} RR'CH(COOH)_2 \xrightarrow{140^\circ} RR'CH_2COOH + CO_2$$

يتضح من المعادلات السابقة أنه من الممكن تحضير العديد من الأحماض الكاربوكسيلية . وبصورة عامة ، فأنه يمكن إجراء ذلك بالاختيار المناسب لهاليد الالكيل الضروري لتكوين الحامض المعني .

فمثلاً حامض ايزو كابرويك **$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CO_2H$** ، الذي يعد مشتقاً من حامض الخليك وذلك باستبدال إحدى ذرات هيدروجينه بمجموعة ايزو بيوتيل ، عليه فأنه لتحضير هذا الحامض باستخدام تحضير استر المالونيك فأنه يجب استخدام بروميد الأيزو بيوتيل كعامل الكلة والمعادلة التالية توضح التتابع المستخدم لهذا الغرض .

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na^+ \, ^-OC_2H_5} Na^+CH(COOC_2H_5)_2^-$$

$$(CH_3)_2CHCH_2Br + Na^+CH(COOC_2H_5)_2^- \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH(COOC_2H_5)_2$$

$$(CH_3)_2CHCH_2CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{H_2O,\ OH^-} (CH_3)_2CHCH_2CH(COO^-)_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CHCH_2CH(COOH)_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{-CO_2} (CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$$

أمـــــا حـــــامض ألفـــــا – ميثيـــــل – فاليريـــــك $(CH_3CH_2CH_2CHCH_3CO_2H)$ ، الذي هو متماثل لحامض ايزوكابرويك فأنه يمكن إعتبــاره حــامض خليــك ثنــائي التعــويض اســتبدلت أحــدى ذرات هيدروجينه بمجموعــة ميثيــل أمــا الثانيــة فاســتبدلت بمجموعــة بروبيل الاعتيادي .

لذا فلتحضيره من مالونات الايثيل فأنه يستوجب إجراء عمليتين الكلة باستخدام بروميد ميثيل وبروميد بروبيل الاعتيادي كعوامل الكلة ، وتوضــح المعادلة التالية التتابع المستخدم لذلك :

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na^+\ ^-OC_2H_5} CH_3CH_2CH_2Br + Na^+CH(COOC_2H_5)_2^-$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na^+\ ^-OC_2H_5} CH_3Br + Na^+CH_3CH_2CH_2C(COOC_2H_5)_2^-$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{H_2O,\ OH^-} CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(COO^-)_2$$

$$\xrightarrow{H^+} CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(COOH)_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{-CO_2} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)COOH$$

تحضير استر الاسيتواسيتيك :

من الممكن استغلال تحضير استر الاسيتواســيتيك فــي التحــضير المبرمج للوصول إلى الكيتونات وبالذات إلى الاسيتونات أحاديــة أو ثنائيــة التعويض عند أحدى ذرات كاربون ألفــا . وهــذا التحــضير مــشابه إلــى تحضيرات الأحماض الكاربوكسيلية باستخدام استر المالونيك .

ويتضمن هذا التفاعل تحويـل اسـتر الاسيتواسـيتيك إلـى ملحـه الصوديومي من خلال تفاعله مع مكافئ واحد من قاعدة قوية مثل ايثوكسيد الصوديوم ، هذا الملح إذا ما سمح له بالتفاعل مع بالتفاعل مع هاليد الالكيل فأنه سيعطي استر الكيل اسيتواسيتيك **($CH_3COCHRCO_2C_2H_5$)** .

وهـذا الاسـتر لازال يحتـوي علـى ذرة هيـدروجين حامـضية هي **–CHR–** والتي من الممكن استغلالها إذا رغب بالالكلـة مـرة أخـرى بعد تحويل الناتج الأولي إلـى أنيـون الاينـول مـن خـلال تفاعلـه مـع ايثوكسيد الصوديوم والكلتـه مـع هاليـد الالكيـل ليعطـي اسـتر ثنـائي الكيل اسيتواسيتيك **($CH_3CORR'CO_2C_2H_5$)** .

ومن المعلوم أن نواتج الالكلة الأحادية أو الثنائية لاستراسيتوسـيتيك إذا ما حللت مائياً بوجود قاعـدة أو حـامض فأنهـا سـتعطي الأحمـاض الكاربوكسيلية المناظرة والتي ستعاني من لفظ جزيئة ثاني اوكسيد الكـاربون لتعطي الكيتونات التالية وعلى التعاقب **CH_3COCH_2R , CH_3CORR''** . وتوضح المعادلة التالية التتابع المستغل في هذا التحضير .

$CH_3COCH_2COOC_2H_5$
استر اسيتواسيتيك

$\downarrow {}^{-}OC_2H_5$

$CH_3COCHCOOC_2H_5^{-}$

$\downarrow RX$

$$CH_3CO\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5 \xrightarrow{OH^-} CH_3CO\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCOO^- \xrightarrow[H_2O \quad H^+]{أو} CH_3CO\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCOOH$$

$\downarrow -CO_2$

CH_3COCH_2R

ألفا – الكيل أسيتون
(أسيتون أحادي التعويض)

$\downarrow {}^{-}OC_2H_5$

$CH_3COCRCOOC_2H_5^{-}$

$\downarrow R'X$

$$CH_3CO\overset{R'}{\underset{R}{C}}COOC_2H_5 \xrightarrow{OH^-} CH_3CO\overset{R'}{\underset{R}{C}}COO^- \xrightarrow{H_2O \text{ أو } H^+} CH_3CO\overset{R'}{\underset{R}{C}}COOH \xrightarrow{-CO_2} CH_3COCHRR'$$

الفا – الفا – تنائي الكيل اسيتون

(أسيتون ثنائي التعويض)

من هذا يتضح أن التخطيط المبرمج للوصول إلى كيتون معين سوف يعتمد كلياً على نوع هاليد الالكيل المستخدم ، وللوصول إلى ذلك فأنه يجب تفحص تركيب المركب الكيميائي المراد تحضيره .

فمثلاً للوصول إلى **5** – ميثيل – **2** – هكسانون " الذي يمكن عدّه أسيتوناً معوضاً بمجموعة ايزوبيوتيل " فأنه يجب استخدام بروميد ايزوبيوتيل كعامل الكلة والمعادلة التالية . توضح ذلك :

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{Na^+ \; ^-OC_2H_5} Na^+CH_3COCHCOOC_2H_5^-$$

$$CH_3\overset{CH_3}{C}HCH_2Br + Na^+CH_3COCHCOOC_2H_5^- \longrightarrow CH_3\overset{CH_3}{C}HCH_2\overset{COOC_2H_5}{C}H\underset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

$$\xrightarrow{OH^-} CH_3\overset{CH_3}{C}HCH_2\overset{COO^-}{C}H\underset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{H_2O \text{ or } H^+} CH_3\overset{CH_3}{C}HCH_2\overset{COOH}{C}H\underset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{-CO_2} CH_3\overset{CH_3}{C}HCH_2CH_2\underset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

5 – ميثيل – 2 – هكسانون

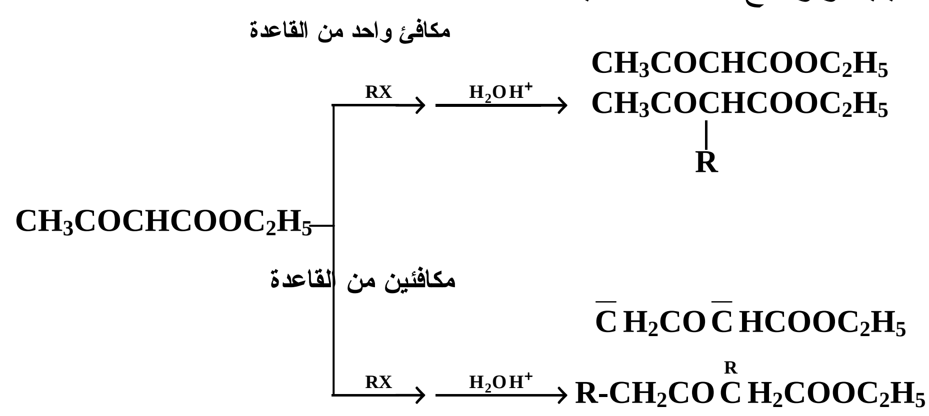
وفي المثال السابق استخدم مكافئ واحد من القاعدة القوية وذلك لتكوين أنيون الاينول الناتج من لفظ بروتون من مجموعة الميثيلين الأكثر حامضية والذي تم بخطوة منفصلة الكلته عند نفس ذرة الكاربون وذلك عند

معاملته مع هاليد الالكيل ، أما في حالة استخدام مكافئين من القاعـــدة فأنـــه سيتكون نتيجة لذلك ثنائي الانيون الكاربوني .

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[OC_2H_5]{\text{مكافئين}} CH_2CO\ CHCOOC_2H_5$$

ويُعد هذا النوع من الأيونات عوامل باحثة عن النواة قوية ، حيــث أن لها مركزين يمكن أن يحدث عندهما الهجوم النيوكليــوفيلي . لقــد وجــد عملياً بأن الهجوم في مثل هذه الحالات يحدث عنــد ذرة الكــاربون الأكثــر قاعدية ، وفي هذه الحالة فأن ذرة كاربون الميثيلين هي أكثر قاعديـــة مــن ذرة كاربون الميثاين .

وعليه فأن الهجوم يحدث عندها . ويمكن استغلال هذا النـــوع مـــن ظروف التفاعل لتكوين نواتج الكلة مختلفة عن نواتج الطريقة التقليدية . فمثلاً يمكن الكلة اسيتات ايثيل الاسيتيك عند مجموعة الميثيلين . أو عند مجموعـــة الميثيل وتوضح المعادلة التالية ذلك :



<u>لفظ ثاني اوكسيد الكاربون من أحماض المالونيك وأحماض بيتا – كيتو :</u>

لقد تبـــين أن تحـــضير استرالاســـيتو اســـيتيك واســـتر المالونيـــك يعتمدان علـــى عـــاملين مهمـــين همـــا 1- الحامـــضية العاليـــة لـــذرات

ألفا – هيدروجين و 2– السهولة المتناهية التي يمكن من خلالهـا لأحمـاض المالونيك وأحماض بيتا – كيتو أن تلفظ جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون لتعطي النواتج النهائية والملاحظة .

ولقد وجدنا بأن الحامضية العالية لذرات ألفا – هيدروجين في اسـتر الاسيتواسيتيك هي بسبب استعداد مجموعة كاربونيل الكيتو لنـشر الـشحنة السالبة للانيون الكاربوني وبذلك فإنها ستزيد من استقراريته وبالتـالي تقلـل الطاقة اللازمة للوصول إلى هذا الانيون .

ولقد وجد أن عملية التخلص مـن CO_2 يمكـن أن تجـرى علـى الأحماض بيتا – كيتو الحرة أو على انيوناتهـا . إن الـتخلص مـن CO_2 من الانيون سيؤدي إلى تكوين الانيون الكاروبوني المناظر ، هـذا الانيـون هو هجين .

وأن الشحنة السالبة ستكون منتشرة أي غير متمركزة من خلال وجود مجموعة الكاربونيل ، لهذا فإن وجود المجموعة الكاربونيلية سـيعمل علـى زيادة استقرارية الانيون ، مما يعني سهولة عملية التخلص من ثاني اوكـسيد الكاربون .

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COO^- \longrightarrow CO_2 + CH_3-\underset{\underset{O^{\ominus}}{\vdots}}{C}\overset{...}{=}CH_2$$

أما عملية التخلص من اوكسيد الكاربون من الحـامض الحـر فلقـد وجد بأنها تتضمن انتقال الهيدروجين الحامض إلى مجموعة الكاربونيل أمـا بخطوة منفصلة أو بصورة متعاقبة لفقدان ثاني اوكسيد الكاربون كمـا فـي المعادلة التالية :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}} \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{\oplus OH}{\parallel}}{C}-CH_2-COO^- \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + CO_2$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$$

تحضير الأحماض والاسترات من خلال مركبات 2- اوكسازولين :

ووجد أن إحدى الطرق الحديثة لتحضير الأحمـاض الكاربوكـسيلية ومشتقاتها الالكيلية واستراتها والتي تم التوصل إليها حديثاً وذلك من خـلال استخدام مركب 2 – الكيل – 4 ، 4 – ثنائي ميثيل – 2 – اوكـسازولين (1) والذي يمكن تحضيره بسهولة بتسخين الحامض الكاربوكسيلي مـع 2 – امينو – 2 – ميثيل – 1 – بروبانول .

$$\text{(2-amino-2-methyl-1-propanol)} \xrightarrow{RCO_2H} \text{(2-R-4,4-dimethyl-2-oxazoline)}$$

2 – الكيل – 4 ، 4 – ثنائي ميثيل – 2 – اوكسازولين (1)

ولقد تم التوصل إلى أن تحلل هذا المركب أو مشتقاته الالكيلية بوجود كحول وحامض الكبريتيك سيعطي استر الحامض الأصلي أو مشتقه الالكيلي ، بينما تحلله بوجود الماء المحمض سيعطي الحامض الأصلي .

$$RCH_2\text{-(4,4-dimethyl-2-oxazoline)} \xrightarrow[H_2SO_4]{EtOH} RCH_2COOEt$$

$$RCH_2\text{-(4,4-dimethyl-2-oxazoline)} \xrightarrow{H_2O.H^+} R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-COOH$$

ولقد استغلت هذه الطريقة في تحضير العديد من الأحماض الكاربوكسيلية واستراتها وذلك من خلال مفاعلة مركب 2 – الكيل – 4 ، 4 – ثنائي ميثيل اوكسازولين مع بيوتيل الليثيوم ليعطي مشتق الليثيوم والذي هو عبارة عن نيوكليوفيل قوي .

وهذا الانيون الكاربوني يمكن أن يتفاعل وبسهولة مع العديد من هاليدات الالكيل الأولية أو الثانوية ليعطي الكيل اوكسازولين والذي يمكن تحلله إلى الكيل الحامض أو استره حيث تحدث الالكلة دائماً عن ذرة كاربون ألفا كما بالمعادلة التالية :

$$RCH_2COOH \xrightarrow{(CH_3)_2C(NH_2)CH_2OH} RCH_2\text{-oxazoline}(CH_3)_2 \xrightarrow{n\text{-BuLi}} RCH^-Li^+\text{-oxazoline}(CH_3)_2$$

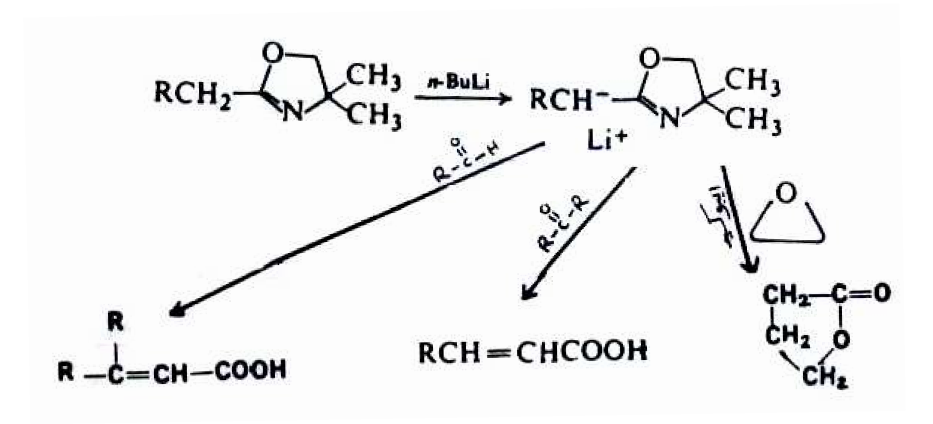
$$\xrightarrow{R'X} RR'CH\text{-oxazoline}(CH_3)_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{EtOH} RR'CHCOOEt$$

وفي هذا التفاعل ، يسلك مشتق الليثيوم سلوك الملح الصوديومي لأستر المالونيك من حيث أنه يمكن الكلته أحادياً أو ثنائياً وحسب الحامض أو الاستر المراد تحضيره . ويعتمد هذا التحضير في أهميته على النقاط التالية :

1- تحافظ ذرة ألفا – هيدروجين في الحامض الأصلي على خاصيتها الحامضية في مركب الاوكسازولين .
2- سهولة تكون وتحلل مركب 2 – اوكسازولين .
3- عدم فعالية مركب 2 – اوكسازولين تجاه مشتق الليثيوم .

ولقد طور هذا التفاعل واستخدمت الالديهيدات والكيتونات والايبوكسيدات بدلاً من هاليدات الالكيل ، وعليه فأنه بعد التحلل سيتكون

أحماض – ألفا – بيتا – غير المشبعة من الالديهيدات والكيتونات بينما تعطي الايبوكسيدات كاملة بيترولاكتونات وكما يوضح المخطط التالي :



وفي هذا التفاعل عملت حلقة الاوكسازولين كمجموعة واقية لمجموعة الكاربوكسيل لذا فأنه يمكن استغلال التحويل إلى الاوكسازولينات لحماية مجموعة الكاربوكسيل ضد العديد من التفاعلات والتي تؤثر على هذه المجموعة مثلاً : هجوم كاشف جرينيارد أو الاختزال بهيدريد ليثيوم الومنيوم .

<u>الكلة وأسيلة مركبات الكاربونيل بواسطة الاينامينات :</u>

النوع الآخر من المركبات العضوية التي تحتوي على ذرة كاربون نيوكليوفيلية والتي يمكنها أن تعاني تفاعلات الالكلة هي الاينامينات (**Enamines**) . وتحضر الاينامينات من تفاعل الالديهيدات والكيتونات مع الأمينات الثانوية بوجود حامض .

ونجد أنه في البداية يعطي التفاعل أيونات الايمينيوم (**iminium ions**) والتي تعاني من تفاعل إضافي ليعطي الاينامين ، وتوضح المعادلات التالية بعض الأمثلة على ذلك .

RCH_2–C(=O)–R + HN(R)(R) ⇌ RCH=C(R)–N(R)(R) + H_2O

ألديهيد　　أمين ثانوي　　أينامين

هكسانون حلقي + بايبيريدين ⇌ أينامين + H_2O

كيتون　　أمين ثانوي　　أينامين

هكسانون حلقي　　بايبيريدين

ويتضح من المعادلات السابقة أن الاينامين يتكون من فقدان بروتون من ذرة كاربون بيتا بالنسبة للنتروجين ، والتي ينتج عنهــا تكــون رابطــة مزدوجة بين ذرتي كاربون ألفا وبيتا .

وتمتلك ذرة نيتروجين الاينامين زوجاً من الالكترونات غير المشتركة هذه الالكترونات هي في موقع أليلي وهذا يعني أنها مقترنة أو متبادلــة مــع الرابطة المزدوجة ، وتوضح التراكيب الرنينية للاينامينــات كيــف أن ذرة كاربون بيتا لها شحنة جزئية سالبة وهذا يعني أن هذه الــذرة لهــا خــواص انيونية وبذلك يمكنها أن تعمل عاملاً باحثاً عن النواة .

اينامين ⟷ أيون ايمينيوم

التراكيب الرنينية للاينامين

فمثلاً عند معاملة أي اينامين مع هاليد الكيل ، كيوديد ميثيل مــثلاً ، فإن الاينامين سيزيح ذرة هالوجين هاليد الالكيل ، مــن خــلال تفاعــل S_N2

وسينتج عن ذلك الالكلة الاينامين عند ذرة كاربون بيتا (بالنسبة للنتروجين) كما بالمعادلة التالية :

$$\text{enamine (cyclohexylidene-piperidine)} + CH_3-I \xrightarrow{S_N2} \text{2-methyl iminium} + I^-$$

اينامين   أيون ايمينيوم

ويمكن تحلل أيون الايمينيوم الناتج وبسهولة وذلك بمعاملتـــه بمـــاء محمض ليعطي الكيتون المحصلة النهائية للتفاعل هي الكلة الكيتونات عنـــد الموقع ألفا لمجموعة الكاربونيل . كما بالمعادلة التالية :

$$\text{iminium} + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \text{2-methylcyclohexanone} + H_2\overset{+}{N}\text{(piperidinium)}$$

أيون بايبيريدينيوم   2- ميثيل هكسانون حلقي

وعلى أساس الخطوات السابقة فإنه يمكن توضيح الكلة أي اينـــامين والذي هو ذو فائدة في التحضير العضوي وكما في المعادلة التالية :

$$R_2CH-C(R)=O + HN\text{(piperidine)} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R_2C=C(R)-N\text{(piperidine)}$$

$$R_2C=C(R)-N\text{(piperidine)} \xrightarrow{R'X} R_2C(R')-C(R)=\overset{+}{N}\text{(piperidine)}$$

هذه الذرة بيتا للنتروجين

$$R_2C(R')-C(R)=\overset{+}{N}\text{(piperidine)} + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R_2C(R')-C(R)=O + H_2\overset{+}{N}\text{(piperidine)}$$

هذه الذرة هي ألفا للكاربونيل

ومن الملاحظ أن خطوة الالكلة في تحضير الاينامين هي ببساطة تفاعل تعويضي باحث عن النواة (نيوكليوفيلي) ثنائي الجزيئة S_N2 لعامل باحث عن النواة ضعيف ، لذا فأنه ليس من الغريب أن يتم التفاعل مع المركبات الهالوجينية الفعالة كعوامل الكلة .

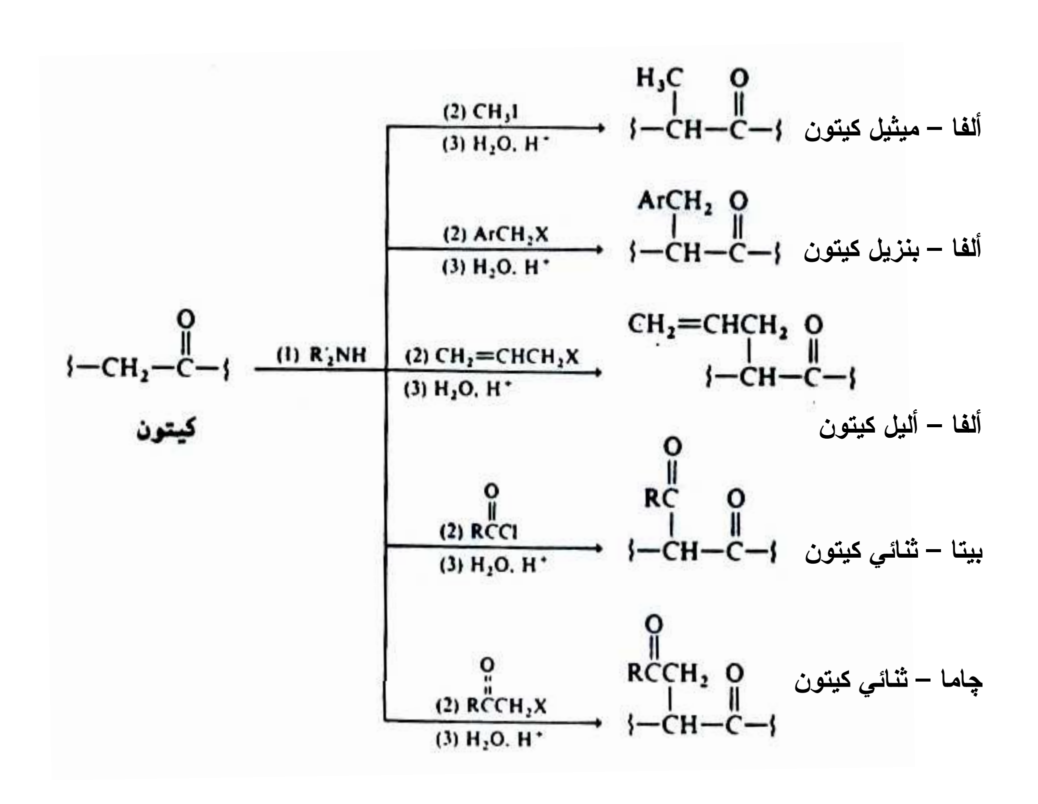
وتتضمن هذه المركبات الهاليدات الأليلية ، البنزيلية ، مركبات ألفا – هالو كاربونيل ويوديد ميثيل .

إن تفاعلات الاينامينات مع هاليدات الأحماض أو مركبات ألفا – هالو كاربونيل ستسير بصورة ماثلة لتفاعلات الالكلة المشروحة سابقاً إلا أنه سوف يحدث في هذه التفاعلات عملية أسيلة أي إدخال مجموعة أسيل ، وأن الناتج النهائي هو كيتون معوض عند الموقع ألفا بمجموعة أسيل وكما توضح الأمثلة التالية :

$$\xrightarrow[-Br^-]{BrCH_2COC_2H_5 \ (C{=}O)} \quad CH_2COC_2H_5 \quad \xrightleftharpoons{H_2O,\ H^+} \quad CH_2COC_2H_5 \ (=O)$$

$$\xrightarrow[-Cl^-]{ClCCH_3 \ (C{=}O)} \quad CCH_3 \quad \xrightleftharpoons{H_2O,\ H^+} \quad CCH_3 \ (=O)$$

وفيما يلي ملخص للتفاعلات التي استغلت من خلال تحضير الاينامين والنواتج المتكونة من خلال هذه التفاعلات التالية :


(1) R'₂NH
(2) CH₃I
(3) H₂O, H⁺
ألفا – ميثيل كيتون
(2) ArCH₂X
(3) H₂O, H⁺
ألفا – بنزيل كيتون
(2) CH₂=CHCH₂X
(3) H₂O, H⁺
ألفا – أليل كيتون
(2) RCCl
(3) H₂O, H⁺
بيتا – ثنائي كيتون
(2) RCCH₂X
(3) H₂O, H⁺
جاما – ثنائي كيتون
كيتون

" الأسئلـــــــة "

1- حدد ذرات الهيدروجين الأكثر حامضية في المركبات التالية معللاً سبب ذلك .

(أ) CH_3CH_2CHO (ب) $(CH_3)_3\,CCOCH_3$

(جـ) CH_3COOH (د) $CH_3CH_2CH_2CN$

2- وضح بالتفصيل ، ذاكراً الظروف والمواد الكيميائية اللازمـــة ، كيـــف يمكنك تحضير 1 – بنتين – 2 – ون من 3 – بنتانون .

3- عند معاملة الأسيتون مع حامض بوجود الماء الثقيل **(D_2O)** ، فأنه وجد أن ذرة الديوتيريوم تدخل في جزيئة الأسيتون وكما موضح في المعادلة، كيف يمكنك أن توضح ميكانيكية هذا التفاعل المؤدي إلى هذا الناتج

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{D_3O^{\pm}} CH_3COCH_2D$$

4- باستخدام تكاثف الدول كيف يمكنك أن تحضر المركبات التالية :

(أ) **3** – هيدروكسي – **2** ، **3** ، **4** – بنتانال

(ب) C_6H_5–CH=CHC(=O)CH$_3$ (جـ) C_6H_5–CH=CHC(=O)C$_2$H$_5$

5- اكتب المعادلة الكيميائية التي توضح تفاعل القاعدة – الحامض المتعاكس للمركبات التالية مع ايثوكسيد الصوديوم في الايثانول

2-cyanocyclohexanone (–CN) ، cyclohexane-1,3-dione ، $C_2H_5OC(=O)CH_2CN$

6- ما الناتج الرئيسي المتوقع في كل من التفاعلات التالية ، اذكر الخطوات التفصيلية للتفاعلات .

$$\text{cyclopentane-1,3-dione} \xrightarrow[\text{(2) } NaOCH_3,\ CH_3I]{\text{(1) } NaOCH_3,\ CH_3I}$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CO_2C_2H_5 \xrightarrow[\text{(2) cyclohexyl-Br}]{\text{(1) } NaOC_2H_5} \xrightarrow[\Delta]{H_2O,\ H^+}$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CO_2C_2H_5 \xrightarrow[\text{(2) } BrCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3]{\text{(1) } NaOC_2H_5} \xrightarrow[\Delta]{H_2O,\ H^+}$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + \text{pyrrolidine (NH)} \xrightarrow[\Delta]{\text{بنزين}}$$

$$\text{morpholine (O, NH)} + \text{cyclohexanone} \xrightarrow[\text{بنزين ،}\Delta]{\text{حامض بارا تولوين سلفونيك}}$$

7- اكتب ميكانيكية تفاعل البنتانون الحلقي والبايبردين لتكــوين الاينــامين يعقبها تفاعل الاينامين مع كلوريد البنزويل .

8- بادئاً من الهكسانون الحلقي وضح كيــف يمكنــك تحــضير الكيتــونين التاليين. اذكر ذلك بالتفصيل موضحاً العوامل اللازمــة لإجــراء هــذه التفاعلات .

9- مبتدئاً من مالونات ثنائي ايثيل أو اسيتواسيتات الايثيل وضح كيف يمكن تحضير المركبات التالية ، وضح ذلك بالمعادلات .

$$C_6H_5CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$$

(أ)

$$CH_2CH_2CO_2H$$

(ب)

$$HO_2CCH_2\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCO_2H$$

(جـ)

الباب الرابع
الكيميــاء المجسمــة

البـــاب الرابــــــع

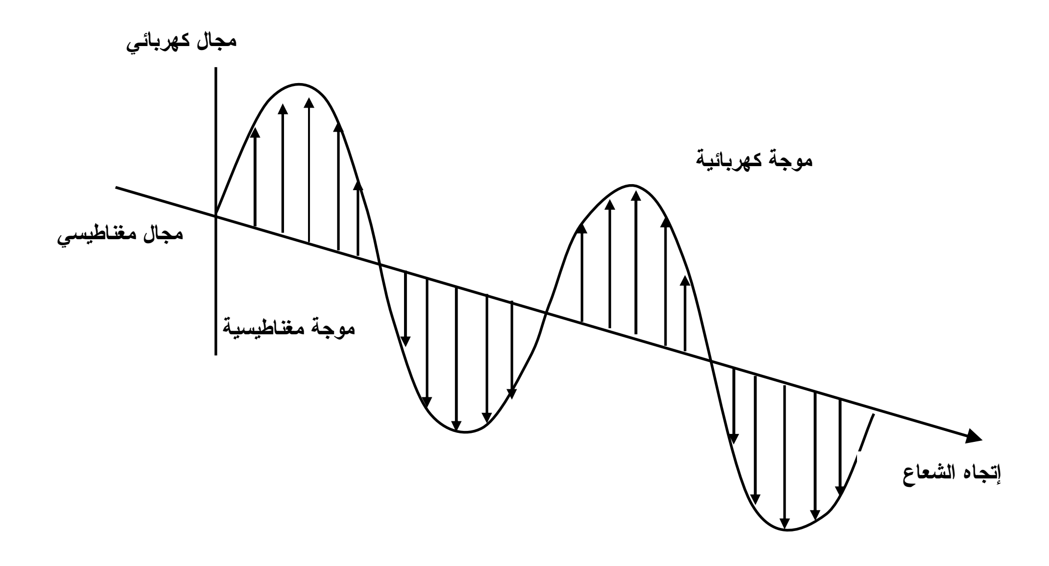
الكيميـــــــــاء المجسمــــــــــة

المتشكلات تعرف بأنها المركبات المختلفة التي لها نفــس الــصيغة الجزئية ولكنها تختلف بوجودها في الفراغ وتكون على نوعين : متــشكلات بنائية (**Structural isomers**) ومتشكلات فراغيـــة (**Stereoisomers**) وتقسم الأخيرة إلى نوعين : يسمى النوع الأول بالمتشكلات الضوئية، الأنداد (**Enantiomers**) والأضداد (**Diastereoisomers**) بينما يسمى النـــوع الثاني بالمتشكلات الهندسية (**Geometrical isomers**) .

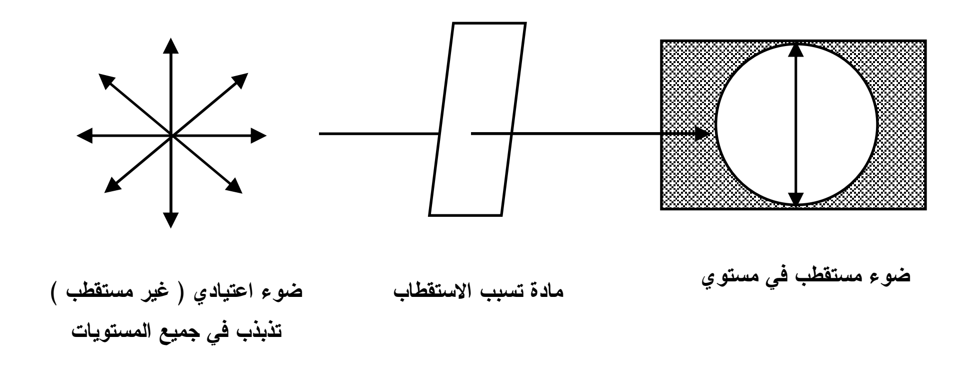
<u>النشــــاط الضــوئي :</u>

يمثل الضوء في العادة الجزء المرئي في المدى الواســع للإشــعاع الكهرومغناطيسي الذي يمتد من المواد الراديوية إلى الأشعة الكونية ، ويتميز الضوء بأنه يمتلك صفات مزدوجة : صفات موجبة وصفات دقائقية ويمكــن تفسير بعض الخواص الفيزيائية للضوء بدلالة الصفات الموجبة كمـــا يمكــن تفسير بعض الخواص الأخرى بدلالة الطبيعة الدقائقية .

ولغرض توضيح معنى النشاط الضوئي فللنظر بصورة مختصرة جداً إلى الصفات الموجبة للضوء فقط ، فالضوء العادي يتكون من مجالين همـــا المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي وأن المستويين اللذين تحصل فيهمـــا الذبذبات الكهربائية والمغناطيسية يكونان متعامدين كمـــا وأن كـــلا منهمـــا عمودي على اتجاه انتشار موجة الضوء كما بالشكل التالي :



فإذا تم إمـرار الـضوء العـادي فـي مـادة تـسبب الاسـتقطاب مثل منشور نيكول فأنها تتفاعل معـه بـشكل يجعـل المجـال الكهربـائي للضوء الخارج والمجال المغناطيسي المتعامد معـه يتذبـذب فـي مـستوى واحد بعدما كان يتذبذب في عدة مـستويات مكونـة مـا يـسمى بالـضوء المستقطب أي أننا نحصل على الضوء المستقطب مـن اسـتعمال عدسـات مصنوعة من مواد معينة مثل الكلاسايت والتي منها يصنع منـشور نيكـول كما بالشكل التالي :



فالمادة النشطة ضوئيا هي المادة التي لها القابلية على تدوير الضوء المستقطب بدرجة معينة . أي أن الضوء المستقطب يتذبذب في مستوى آخر بعد مروره في مصل تلك المادة .

البولاريمتـــــر :

يستعمل البولاريمتر لقياس دوران مستوى الاستقطاب الناتج عن تأثير المواد النشطة ضوئيا على الضوء المستقطب في مستوى ويتألف من الأجزاء الرئيسية التالية :

(i) مصدر ضوء ويكون عادة مصباح صوديوم **(ii)** المـــستقطب أي المـــادة التي تحدث الاستقطاب **(iii)** أنبوب لوضع المادة النشطة ضوئيا أو محلولهـــا ويكون هذا في الضوء المستقطب **(iv)** العدستان المحللتان **(v)** تدريج يستعمل لقياس مقدار الزاوية التي يدور فيها الضوء المستقطب . فإذا كانـــت المـــادة المطلوب دراستها غير نشطة ضوئياً أو كان أنبوب البولايمتر فارغـــاً فـــأن محور الضوء المستقطب ومحور المحلل يكونان متوازيين تماما عندما تكون قراءة مقياس الزاوية صفراً ويكون المشاهد مستلما أكبر كمية من الضوء أما إذا كان البولاريمتر يحتوي في أنبوبته على مادة نشطة ضوئياً فأن مـــستوى الضوء المستقطب يدار أثناء مروره في المادة .

ولكي يستعيد الناظر الحد الأقصر من الضوء فـــإن عليـــه أن يـــدير محور المحلل أما باتجاه عقارب الساعة أو عكسها فإذا كان الدوران باتجـــاه عقارب الساعة فأن قيمة زاوية الدوران بالدرجات تكون موجبـــة (+) وتعـــد المادة يمينية الاستدارة أما إذا كان الدوران عكس اتجاه الساعة فـــإن قيمـــة الزاوية تكون سالبة (−) وتعتبر المادة يسارية الاستدارة .

الدوران النوعي :

لما كان دوران مستوى الضوء المستقطب يعتمد على عدة جزئيات المادة التي يمر من خلالها الضوء لذلك فإن الدوران النوعي يعتمد على تركيز المحلول وطول الأنبوب ولسهولة مقارنة هذه القيم لمركبات كيميائية مختلفة تم الاتفاق على أن الدوران النوعي يمكن تعريفه بعدد الدرجات الملحوظة عندما يكون طول الأنبوب 10 سم وأن تركيز المادة هو 1 جم / سم^3 ويمكن حسابه باستعمال المعادلة التالية

$$[\alpha] = \frac{\alpha'}{LC}$$

حيث أن $[\alpha]$ – الدوران النوعي

C = تركيز المحلول (جم / سم^3) L = طول الأنبوب (**10**سم أو **1** دسم)

α' = الدوران الملحوظ بالدرجات كما يعتمد الدوران النوعي على درجة الحرارة وطول موجة الضوء المستخدمة وتكتب هذه المعلومات على يمين القوس الحاوي على قيمة الدوران .

المشكلات البنائية والمتشكلات الفراغية :

أن المتشكلات هي عبارة عن مركبات مختلفة تشترك في أن لها نفس الصيغة الجزيئية كما وقد تعلمنا أن المتشكلات البنائية هي مركبات متشابهة في الصيغ الجزيئية ولكنها مختلفة في صيغتها التركيبية أي تختلف في تتابع اتصال ذرات الكاربون فيها . فكل زوج من المركبات التالية يعد متشكلات بنائية .

الصيغة الجزيئية	المتشكلات البنائية	
C_4H_{10}	$CH_3CH_2\ CH_2\ CH_3$ بيوتان	$CH_3CH\text{-}\ CH_3$ | CH_3 أيسو بيوتان
C_2H_6O	CH_3OCH_3 أيثر	CH_3OCH_3OH ايثانول

ونلاحظ المتشكلات الفراغية فقط والتي هي ليست متشكلات بنائية فالذرات الداخلة في تكوينها متصلة بنفس التتابع إلا أنها تكون مختلفة من حيث توزيعها في الفراغ

$CH_3 \quad CH_3$
$C=C$
$H \quad H$

سس – 2 – بيوتن

$CH_3 \quad H$
$C=C$
$H \quad CH_3$

ترانس – 2 – بيوتين

متشكلات هندسية

CH_3
$H \quad OH$
CH_2
CH_3

CH_3
$HO \quad H$
CH_2
CH_3

2– بيوتانول وصورته في المرآة (متشكلات ضوئية)

لذلك تعد مركبات سس – **2** – بيوتين وترانس – **2** – بيوتين متشكلات هندسية للصيغة الجزيئية C_4H_8 إلا أنهما ليسا متشكلين بنائيين لأن تتابع الذرات في كل منهما كان متساويا وتقسم المتشكلات الفراغية الضوئية إلى قسمين الأنداد الضوئية (**Enantiomers**) والأضداد الضوئية

(**Diastereomers**) فالأولى هي متشكلات فراغية يكون أحدها صور مرآة للآخر أما الثانية فهي متشكلات فراغية وليست صورة مرآة أحدهما للآخـــر أي لا يرتبطان كالجسم وصورته في المرآة أن هذا التصنيف يعتمـــد علـــى كونهما صورة مرآة الواحد للآخر أم لا .

الأنـــــدان الضوئيـــــة :

ولغرض توضيح ظاهرة الأنداد الضوئية يجب أن نرجع إلى الصيغة الهرمية لذرة الكاربون فإذا أتصلت ذرة الكاربون بأربع مجموعات مختلفـــة تكون ذرة كيرالية وتميز بوضع نجمة عليها فمثلا ذرة الكاربون رقم (2) في مركب 2– ميثيل – 1 – بيوتانول تعد كيرالية (مركز عدم التناظر) فهـــي تتصل بالمجموعات هيدروكسيل ، هيـــدروجين ، ميثيـــل وايثيـــل وهكـــذا بقية المركبات المذكورة معه .

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - COOH$$

حامض لاكتيك

$$C_2H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - CH_2OH$$

2– ميثيل – 1 – بيوتانول

$$C_6H_5 - \underset{\underset{D}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - CH_3$$

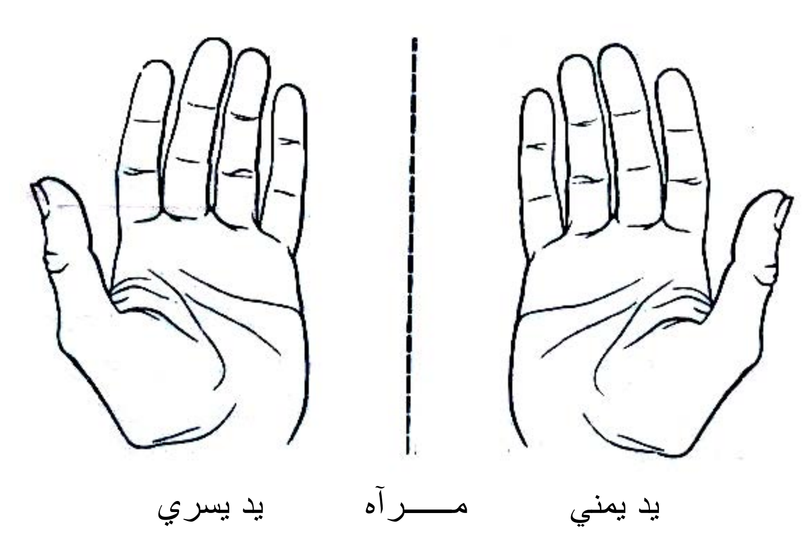
ألفا – ديوتيزيو ايثيل بنزين

$$CH_2H_5 - \underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - CH_3$$

كلوريد بيوتيل ثانوي

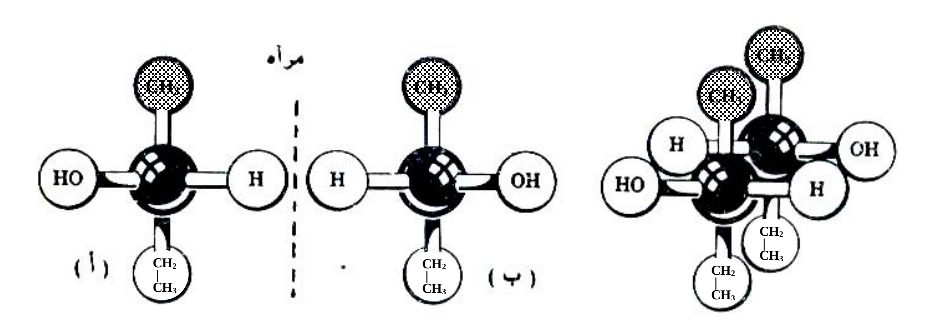
وحيث أن وصف كيرالي مشتق من معنى يوناني يرتبط باليـــد ولأن علاقة الند للآخر كعلاقة اليد اليمنى باليسرى فقد وصفت هذه المشكلات بأنها

كيرالية ، فحين ننظر إلى صورة اليد اليمنى في المرآة فإن ما نشاهده هو يد يسرى كما بالشكل التالي إضافة إلى اليد اليمنى لا تتطابق مع اليد اليسرى .



يد يمني مـــــرآه يد يسري

ويمكن توضيح كيرالية الجزئيات من خلال الرجوع إلى مركب 2 – بيوتانول المشار إليه آنفاً ، فإذا صنعنا نموذجاً مجسماً لهذا المركب لنعطـــي للمجموعات المختلفة ألواناً مختلفة لوجدنا أن هذا المركب يملك ندين مختلفين بالشكل التالي ولغرض توضيح ذلك يرمز لذرة الكاربون الكيراليـــة بـــدائرة وسطية مركزها ينطبق مع مركز الهرم الرباعي لذرة الكاربون .



فإذا وضعنا النموذج (أ) أمام مرآة مستوية فإننا سوف نلاحظ صورة النموذج (ب) والعكس صحيح ، وحيث أن نموذجي (أ) و (ب) ليسا متطابقين وهما كالجسم وصورته في المرآة لذلك فهما يمثلان أشكال اينانتيوميرية أو ما يسمى بالأنداد وبصورة مبسطة يمكن القول أن لكل جزئ فيه ذرة كاربون كيرالية واحدة يمكن أن يرسم ندان له في حين إذا تشابه مجموعتان أو أكثر على أية ذرة من ذرات الكاربون لأي مركب فإن الجزئ سوف يكون غير كيرالي أي متطابقاً مع صورته في المرآة ، ولغرض توضيح ذلك تصور المركب 2- بروبانول (2-8) الحاوي على مجموعتي ميثيل متصلة بالذرة المركزية محاولاً كتابة الأنداد الافتراضية له كما بالشكل التالي :

CH_3 — HO — H — CH_3 (أ)

CH_3 — H — OH — CH_3 (ب)

CH_3 — HO — C — H — CH_3

CH_3 — H — C — OH — CH_3

2- بروبانول

وعند النظر إلى الأشكال الافتراضية المرسومة في الشكل السابق لوجدنا أنهما يكونان متطابقين عند دوران أحدهما بزاوية مقدارها 180 لذلك فأنهما لا يعدان أندادا ضوئية بل يمثلان جزيئيتين لنفس المركب وأن هذا يعزز الحقيقة السابقة وهي أن كل مركب يحتوي

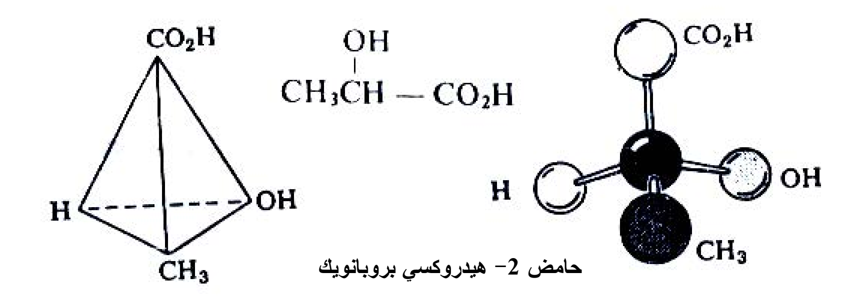
على مركز كيرالي أو أكثر يمكن أن يوجد بأنداد مختلفة تعتمد علـــى عــدد المراكز الكيرالية .

لذلك فإن المقياس الأساسي للكيرالية هو أن الجزي وصـــورته فـــي المرأة لا يتطابقان غير أن هناك طرقا أخرى يمكن بوساطتها التعرف علـــى الكيرالية فمن هذه الطرق هي عدم وجود مستوى أو مركز أو محور تماثـــل للجزي فالجزي لا يكون كيرالياً إذا كان يملك مستوى تماثل أو مركز تماثـــل ويمكن تعريف مستوى التماثل بأنه مستوى تخيلي يقسم الجزي إلى قـــسمين متساويين أحدهما صورة مرآة للأخر فمثلا يملـــك المركـــب 2 – كلـــورو بروبان (الشكل ب)

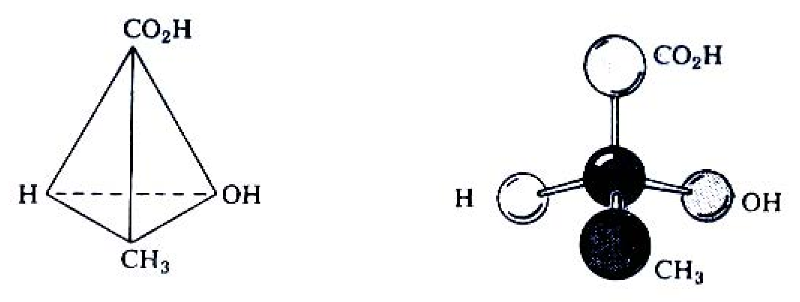
(جـ)

ومستوى تماثل لذلك لا يعد نشطا ضوئيا (أي لا يمكن رسم الأنـــداد الضوئية له) بينما لا يملك **2**- كلورو بيونان مثل هذا المستوى لـــذلك يعـــد نشطاً ضوئيا أيما يمكن رسم الأنداد الضوئية له) الشكل ج .

لقد اقتصر حديثنا حتى الآن على جزئيات تحتوي على ذرة كـــاربون كيرالية واحدة وحيث أن هناك عدد كبيرا من الجزيئيات التي تحتوي علـــى أكثر من مركز كيرالي والتي لا يمكن تطبيق القواعد المشار إليها آنفا لمعرفة فعاليتها تجاه الضوء المستقطب لذلك تم وضع وسائل أكثر ســـهولة لغـــرض تحديد هذه الفعالية التي من ضمنها صيغة مسقط فيشر .

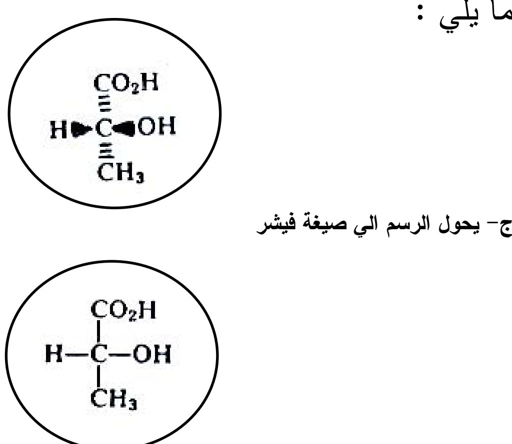


أ- يرسم الشكل الهرمي للجزيئة



ب- ترسم لامجاميع الأفقية بارزة بينما ترسم المجاميع العمودية بعيدة

فلقد وضع أيميل فيشر طريقة مفيدة في تمثيل تراكيب كهـــذه بأبعـــاد ثنائية يعد أولاً أن الجزيء كله يحوي على مركز واحد غير متماثل ثم ترسم المجاميع الأفقية بارزة أي تشير نحـــو الناضـــر بينمـــا ترســـم المجـــاميع العمودية بعيدة عنه ثم تحول هذه الصيغة إلى صـــيغة فيـــشر ، فمـــثلا لـــو طلب منك رسم صيغة فيشر لحامض 2- هيدروكسي بروبانويك الشكل التالي فهي كما يلي :



ج- يحول الرسم الي صيغة فيشر

وتطبق القواعد نفسها عند رسم صيغ فيشر لجزيئات تحتوي على أكثر مـــن مركز كيرالي وبصورة مبسطة فإن صيغة تستعمل لتمثيل المركب بخطـــوط تتقاطع عموديا حيث يمثل مركز التقاطع ذرة الكاربون الكيرالية فمثلا يمكـــن رسم المركب **1**- كلورو -**2** ميثيل بيوتان على الشكل التالي آخذين بنظـــر الاعتبار أن ذرة الكاربون رقم (**2**) هي ذرة كيرالية .

Ph

Ph* —— **OH**

NH_2 —— **H**

CH_3

H —— **Cl**

H —— **Cl**

O

‖

CH

|

***CHOH**

|

CH_3 CH_3 $^{*}CHOH$

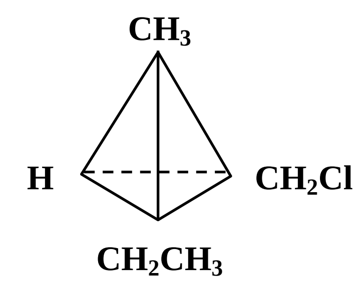
CH_2OH

$$\overset{3}{\underset{|}{\overset{*}{C}}}$$

$$CH_3CH_2-\overset{*}{\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}}-\overset{*}{\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}}-CH_3$$

(3 2)

أن هذه الأشكال يمكن تدويرها ضمن مستوى الورقة أو الـــسبورة لغـــرض معرفة تناضرها شرط أن لا ترفع عن مستواها أثناء التدوير



صيغة فيشر المحتملة لمركب 1− كلورو 2 – ميثيل بيوتان

خواص الأنداد الضوئية :

علمنا كيفية تميز الأنداد الضوئية وأسلوب رســمها وقــد تعلمنـــا أن جزيئات الأنداد لا تتطابق مع بعضها البعض حيث اعتبرت مركبات مختلفـــة فالسؤال الذي يطرح نفسه هو هل هذه الأنداد تكون مختلفـــة فـــي درجـــات انصهارها وغليانها كما وجدنا هذا الاختلاف في المتشكلات البنائية (مثـــل الايثر والايثانول) .

فالجواب على هذا هو النفي فللأنـــداد الـــضوئية خـــواص فيزيائيـــة متشابهة من حيث درجات الغليان ، الانصهار ، معامل الانكسار ، الذائبية ، أطياف تحت الحمراء والفوق بنفسجية حتـــى تفاعلاتهـــا مـــع المتفـــاعلات الاعتيادية تكون متشابهة ولكنها تختلف في اتجاه دوران الضوء المـــستقطب

فقط كما يظهر من مقارنة بعض الخواص الفيزيائية لندي **2**– بيوتانول كمـــا في الجدول التالي :

الخواص الفيزيائية لندي 2– بيوتانول

الخاصية الفيزيائية	الند (+)	الند (–)
درجة الغليان	**99.5°**	**99.5°**
الكثافة	**0.808**	**0808**
معامل (20°)	**1.397**	**1.397**
الدوران النوعي	**+13.52**	**13.52**

لذلك فأن أوجه الاختلاف الوحيدة بين النـــدين هـــو فـــي ســـلوكها تجاه الضوء المستقطب في مستوى ، فإذا مرت حزمة مـــن هـــذا الـــضوء خلال أحد الندين فإن مستوى الاســـتقطاب ســـوف يـــدور إلـــى اليمـــين أو اليسار بمقدار واحد وبسبب تأثيرهما في الضوء المـــستقطب فـــي مـــستوى فإن الأنداد والضوئية تعد مركبات نشطة ضوئيا .

أما الخواص الكيميائية فهي الأخرى متماثلة عـــدا تفاعلاتهـــا مـــع المركبات النشطة ضوئيا فمثلا يتفاعل كل من ندى 2– ميثيل –1– بيوتانول مع حامض الكبرتيك المركز لتكـــوين الألكـــين المقابـــل بـــنفس الـــصيغة التركيبية وبنفس الـــسرعة والطاقـــة أمـــا عنـــد تفاعلهـــا مـــع الكواشـــف النشطة ضوئيا فأن سرعة هجوم هذه الكواشف على هذه المركبات النـــشطة ضوئيا تكون غير متماثلة .

ونجد أن هناك بعض الأمثلة تبين أن أحد هذه الأنداد الضوئية النشطة ضوئياً قد لا يتفاعل مع الكواشف النشطة ضوئيا بينما يتفاعل النـــد الآخـــر

بسرعة عالية فمثلا ينحصر الند (+) – جلوكوز بفعل أنزيم الخميرة النشط ضوئيا بينما لا يتأثر الند الآخر (–) – جلوكوز بفعل هذا الأنزيم ، يطلــق على هذا التفاعلات بالخصوصية المجاسمية .

الصـــــور الراسميـــــة :

إذا كانت المادة النشطة ضوئيا متكونة مــن واحــدة أي نــد واحــد قيل أنها نقية ضوئيا فمثلا الند النقي لمركب 2– بيوتـــانول يظهــر دورانـــا نوعيا مقداره 13.52 مع اختلاف الإشارة بينما إذا كان أحــد هــذه الأنـــداد غير نقي فأن قيمة الدوران النوعي سوف تكون أقل من القيمـــة المـــذكورة أعلاه (أقل من 13.52) .

وأن هذه القيمة سوف تقل كلما زادت نسبة وجود الند الآخر إلـــى أن تصبح صفر عندما تكون المادة متكونة من أجزاء مولية متساوية من هـــذين الندين أي أننا سوف لا نلاحظ دوران مستوى الضوء المستقطب حيث أن أي وضع لأي من الندين ، سيجد له جزيئا من الند الآخر في وضع صورة مرآه.

وأن هذا يؤدي إلى إلغاء أي دوران لمستوى الضوء ويكون المـــزيج غير نشط ضوئياً ، يطلق على هذا المزيج بالصورة الراسمية ويرمـــز لـــه بالرمز (±) (أي المزيج الحاوي على كميات متساوية من كلا الندين) .

ولاحظنا أنه يمكن تسمية المركب المرسوم على الورقة أو الـــسبورة المعلومة صيغته البنائية ولكن السؤال المطروح هو كيف يمكن التنبؤ بالصيغة البنائية لمركب ما ؟ أو بتعبير أخر كيف يمكن تعين التوزيع الفراغي .

تسمية المتشكلات الفراغية :

نظـــــــام D و L :

توسع عدد كبيـــر مـــن العلمـــاء فـــي دراســـة التوزيـــع الفراغـــي للكاربوهيدرات والأحماض الأمينية وذلك لأهميتها البايولوجية والعلمية حيث أختير مركب الجليسرالدهيد كأبسط الديهيد يحتوي على ذرة كاربون كيراليـــة وله القابلية على التحول إلى مركبات طبيعة عديدة لها نشاط ضـــوئي فمـــثلا يمكن تحويل (+) جليسرالدهيد إلى (−) حامض اللاكتيك كما يلي :

$$H-C(OH)(CHO)-CH_2OH \xrightarrow[\text{تأكسد}]{HgO} H-C(OH)(COOH)-CH_2OH \xrightarrow{HNO_2} H-C(OH)(COOH)-CH_2NH_2 \xrightarrow[HBr]{HNO_2}$$

(+) ـ كليسر الدهيد — حامض ـ (−) ـ كليسريك — (+) ـ ايسوسيرين

$$H-C(OH)(COOH)-CH_2Br \xrightarrow{Zn,\ H^+} H-C(OH)(COOH)-CH_3$$

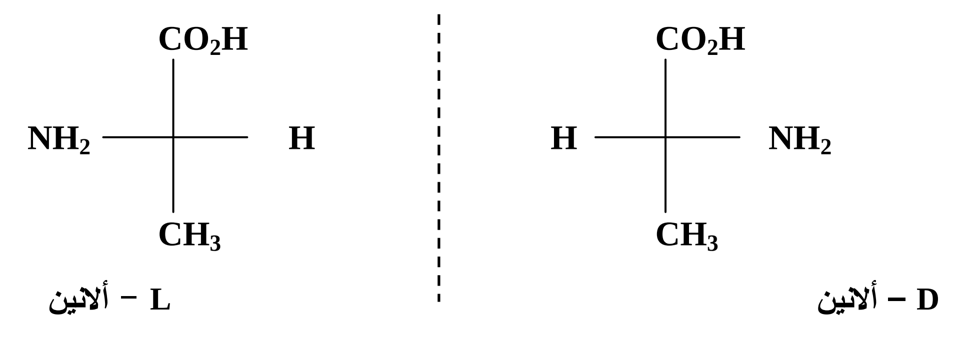
حامض (−) ـ ٣ ـ برومو ـ ٢ ـ هيدروكسي بروبانويك — حامض ـ (−) لاكتيك

ولعدد من السنوات كان التوزيع الفراغي للأنداد الضوئية يرمز لـــه بالحروف **D** و **L** وذلك مشيرا إلى علاقته بـــ (+) أو (−) جليسرالدهيد (**2 . 3** – ثنائي هيدروكسي برونال) حيث تقع مجموعة الهيدروكسي فـــي الند **D** جليسرالدهيد إلى يمين ذرة الكاربون الكيرالية بينما تقع إلي يسارها في الند **L** جليسرالدهيد .

ويمكن تطبيق هذا النظـــام علـــى عـــدد مـــن المركبـــات المماثلـــة للجليسرالدهيد كذلك تحتوي الأحماض الامينية ، ما عدا الجلايسين على ذرة

كاربون كيرالية في الموقع ألفا ، لذلك يوجد ندان لكل حامض أميني احـــدهما صورة مرآة للثاني.

ويكون التوزيع الفراغي للأحماض الأمينية نسبة إلى تلك الموجودة في مركب **D** – أو **L** – جليسر الدهيد حيث تحتل مجموعة الكاربوكسيل قمة السلسلة وتوضع مجموعة (NH_2) إلى يمين أو يسار التقاطع ، أن جميـــع الأحماض الامينية الموجودة في الطبيعة تكون من النوع (**L**) ما عـــدا أن هناك عدد من الكائنات المجهرية تكون برتيناتها من النوع **D** .



وبما أن إشارة الدوران النوعي هي صفة فيزيائيـــة فـــأن أهميتهـــا ليست ضرورية عند مقارنتها مع **D** أو **L** في حالـــة التوزيـــع الفراغـــي ، ولقد وجد أن نظام **D/L** يكون من الصعب تطبيقه في حالات عـــدم تـــشابه المجاميع الموجودة حول الكاربون الكيرالية مع تلك الموجودة فـــي مركـــب الجليسر الدهيد .

وخاصة في حالة وجود أكثر من ذرة كاربون كيراليـــة وجـــد كـــل من أنجولد وبريلوغ صيغة أخرى ذات شمولية أكثر وقواعـــد أدق لوصـــف التوزيع الفراغي للمركبات الحاوية على ذرة أو أكثر من الكاربون الكيراليـــة وسمى بنظام **R-S** .

قواعـــــد الأسبقيــــــة :

نظـــــــــام S/R :

لو طلب منا تسمية الأنداد المرسومة للمركب 2- بيوتانول بموجــب نظــام يوباك (**IUPAC**) لوجدونا أن لهما نفس التسمية أي يمكن كتابة صـــيغتين بنائية للمركب **2**- بيوتانول فكيف يمكن التميز بينهما ؟

HO — C(CH₃)(CH₂CH₃) — H | H — C(CH₃)(CH₂CH₃) — OH

ولغرض الوقوف على نظام خاص يمكن بوساطته التميز بـين هـذه الأنداد من حيث التسمية توصل بعض العلمـاء إلـى وضـع نظـام سـمي بنظام (**S/R**) حيث يتم تنظيم المجاميع حـول المركـز الكيرالـي بنظـام الأسبقية (أ ، ب ، ج ، د) وذلك حسب مجموعة قوانين.

فإذا كانت المجاميع (أ ، ب ، ج ، د) منتظمة مع عقرب الـساعة كما ترى من وجهة النظر هذه فأن التوزيع الفراغي يرمز له بـالحرف **(R)** وتعني باللاتينية (**Rectus = Right**) بينما إذا كانت عكس عقارب الساعة فيرمز له بالحرف **s** ويعني باللاتينية (**Sinister = left**) .

بأتجاه عقارب الساعة — عكس عقارب الساعة

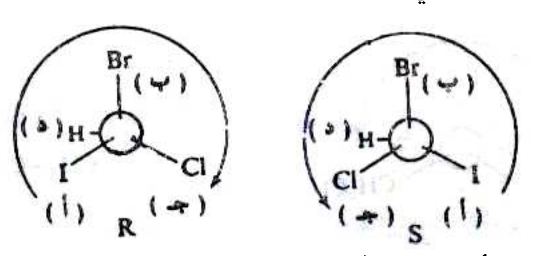
(R) — صيغة فيشر — (S) — صيغة فيشر

ويعتمد نظام الأسبقية على نقطتين أساسيتين :

i- ترتيب المجاميع (أ ، ب ، ج ، د) المرتبطة بذرة الكاربون الكيرالية حسب نقصان العدد الذري لها ففي حالة الميثان بثلاث مجاميع مختلفة مثل المركب **CH CI Br I`** فإننا نلاحظ أن ترتيب المجاميع سوف يكون **I > Br > CI > Hr** معتمداً على الأعداد الذرية لهذه المجاميع (أي حسب تناقص هذه الأعداد الذرية) .

ii- ترسم الجزيئة أو نتصورها بحيث تكون المجموعة ذات الأسبقية الأقل (د) (أو أقل المجاميع الأربعة المتصلة بذرة الكاربون الكيرالية من حيث العدد الذري) بعيدا عن عين الناظر ثم يلاحظ ترتيب المجاميع الثلاثة المتبقية حسب تناقص أعدادها الذرية أ ، ب ، ج) .

فإذا كانت حركتنا من المجموعة (أ) إلى المجموعة (ج) مع عقارب الساعة فأن التوزيع الفراغي يكون (**R**) بينما إذا كانت حركتنا عكس عقارب الساعة فإن التوزيع الفراغي سوف يكون (**S**) لذلك فإن المركب **CH CI Br I** يمكن أن ترسم له الصيغ البنائية التالية كما بالشكل التالي :

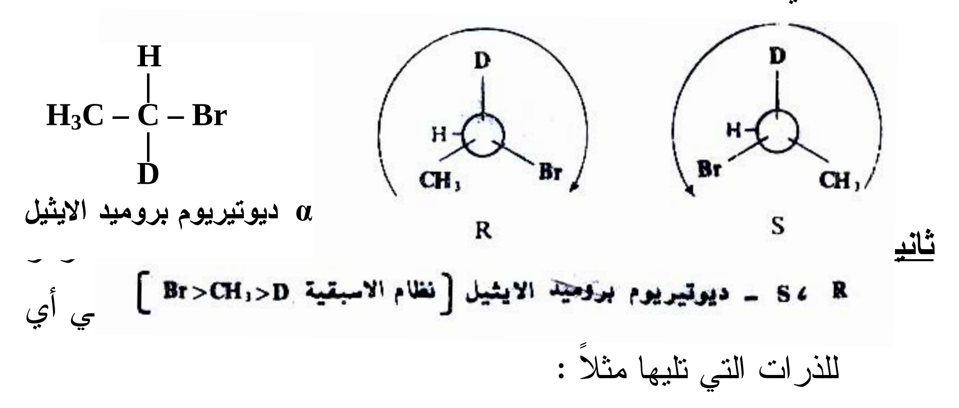


قواعد نظام الأسبقية :

أولاً : الذرات المتصلة مباشرة بالمركز الكيرالي تكون مرتبة أولاً على النظام التناقصي للعدد الذري فمثلا :

I> Br > CI > F $\quad\quad$ $NH_2 > CH_3 > H$

وفي حالة نظائر العنصر فأن الأسبقية تكون حسب زيادة كتلتها لأن عددها الذري متساو مثل $T > D > H$.



ثانيـ

ي أي

للذرات التي تليها مثلاً :

$CH_2OH > CH_2NH_2 > CH_2CH_3 – H$

$CH_2CH_2OH > CH_2CH_2CH_3 > CH_2CH_2 – H$

Cl

H

CH_3

$CH_3–CH$

CH_2Cl

CH_3 H

$CH_3–CH–C–CH_2Cl$

Cl

R – ١ ، ٢ – ثنائي كلورو – ٢ – ميثيل بيوتان

نظام الأسبقية $Cl > CH_2Cl > CH(CH_3)_2$

<u>ثالثاً</u> : إذا كانت الذرات الثانية (التالية) هي نفسها لكن عدد هــذه الــذرات مختلفاً فأن المجموعة التي لها معوضات ذوات عدد ذري أعلى تأخذ الأسبقية مثلاً : $CCl_3 > CHCl_2 > CH_2Cl$

<u>رابعاً</u> : إذا كانت ذرات الصف الثاني لا تقدم اختياراً لذلك فأن ذرات الصف الثالث سوف تؤخذ بنظر الاعتبار مثل :

H H > H H

$$-C-C-CH_3 \quad\quad -C-C-H$$
(with Cl on each of the two carbons in both structures)

خامسا : عندما تكون الذرة المتصلة بالمركز الكيرالي لها روابط غير مشبعة (مزدوجة أو ثلاثية) فأن الذرة الموجودة عند الطرف الآخر من الروابط غير المشبعة تحسب مرتين في حالة الروابط المزدوجـــة وثلاث مرات في حالة الروابط الثلاثية فمثلاً :

$$\left(-C(=O)-OH > -C(=O)-H > -C(H)(H)-OH \right) \left(-C\equiv N ; \; -C(N)(N)-N \right) \left(C=O ; \; C(O)(O) \right) \left(C=N ; \; C(N)(N) \right)$$

تعد مجموعة الفينيل مكافئة لأربع ذرات كاربون ومجموعة الفاينيــل مكافئة لأربع ذرات كاربون لأن كل ذرة مـــن ذرتـــي كـــاربون الرابطـــة المزدوجة تعد معوضة بذرتي كاربون ، أي :

$$\left(C=X \equiv \begin{matrix} C-X \\ | \quad | \\ X \quad C \end{matrix} \right) \; ; \; \left(C\equiv X \equiv \begin{matrix} X \\ | \\ C-X \\ | \quad | \\ X \quad C \end{matrix} \right)$$

الأضـــــداد الضوئيـــــة :

لقد أقتصر شرحنا سابقاً على جزئيات حاويـــة علـــى ذرة كـــاربون كيرالية واحدة بينما هناك عدد كبير من المركبات العضوية الحاوية على أكثر من ذرة كابرون كيرالية وللسهولة سوف نبدأ بمركب حاو على ذرتي كاربون كيرالية مختلفتين مثل **2** ، **3** – ثنائي كلورو – بنتان .

$$CH_3CH_2-\overset{3}{\overset{*}{C}}H-\overset{2}{\overset{*}{C}}H-CH_3$$

$\quad\;|\qquad|$
$Cl \quad Cl$

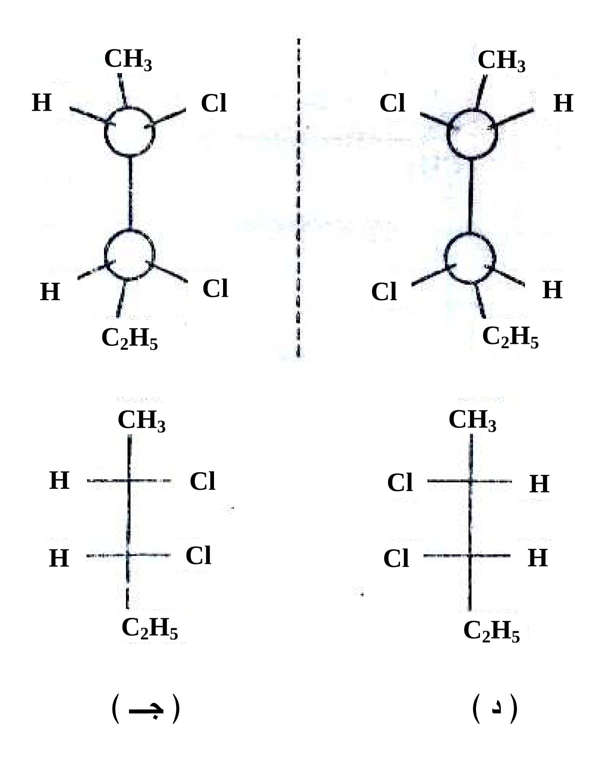
2 ، 3 – ثنائي كلوروبنتان

والآن ما عدد المتشكلات الفراغية المتوقعة لهذا المركب ؟ فنجد أن هناك قاعدة تمكننا من حساب عدد المتشكلات الفراغية وهي أن العدد الكلي للمتشكلات الفراغية لا يتجاوز (2^N) حيث أن (ن) تمثل عدد ذرات الكاربون الكيرالية ولذلك نتوقع للصيغة المبينة أعلاه عددا من المتشكلات الفراغية لا يزيد عن ($2^2 = 4$) .

ولغرض الوقوف على طبيعة الصيغ المجسمة للمتشكلات الفراغية لهذا المركب سوف نحاول رسم صيغة مجسمة لمتشكل فراغي وصيغة أخرى لصورة مرآه له (أ و ب) وذلك كما يلي :

وبما أن البنائين أ و ب ليسا متطابقين لذلك يعدان مركبين مختلفـــين وهما يختلفان فقط في توزيع الذرات في الفراغ أي أنهما متشكلات فراغيـــان إضافة إلى ذلك فهما كالجسم وصورته فـــي المـــرآة لـــذلك يعـــدان نـــدين ضوئيان حيث أن كل واحد منهما له القابلية على إظهار نشاط ضوئي .

إلا أن البناءين (أ و ب) ليسا الوحيدان ، فيمكن كتابة البنـــاء (ج) الذي يختلف من كل من (أ و ب) ونستطيع كذلك أن نكتب صورة مرآة (د) لبناء (ج) لا تتطابق معه فهما إذا ندان آخران ، فإذا حاولنا أن نرسم بناءات أخرى من خلال الدوران حول الروابط المنفردة أو دوران البناء ككل فأننـــا سوف نحصل على بناء يتطابق مع واحد من الأربعة التي رسمت (أ – د).



أن المتشكلات أ – د كانت جميعها مختلفة حيث أنهــا تمثــل الحــد الأقصى من المتشكلات الفراغية التي يمكن رسمها لهذا المركب وأن جميعها متشكلات نشطة ضوئيا ولذى ما العلاقة بين المتشكلات الأربع ؟

فعند الرجوع إلى الصيغ البنائية لهذه المتشكلات (أ– د) نجد هناك ملاحظتان مهمتان الأولى هي وجود زوجان من المتــشكلات (أ – ب) و (ج – د) .

وإن كل زوج منهما كالجسم وصورته في مرآة والملاحظة الثانية هي أننا لو قارنا الزوجين (أ ، د) و(ب ، ج) لوجدنا بأنهما كذلك متــشكلات فراغية إلا أنها ليستا كالجسم وصورته في مرآة فهما إذا ضدين ضــوئيين أو دياستير يومرات فهما يختلفان في الخواص الفيزيائية كــدرجات الانــصهار والغليان والذائبية وغيرها لذلك لا يعدان ندين ضوئين .

مركبات الميزو :

يحتوي 2 ، 3 – ثنائي كلوربيوتات الشكل التالي على ذرتي كاربون كيرالية متشابهتين حيث يمكن وبنفس الأسلوب السابق اقتــراح المتــشكلات الفراغية التالية :

(أ) SS (ب) RR (جـ) SR (د) RS

عند مقارنة المتشكلات الفراغيـــة المرســـومة لهـــذا المركـــب مـــع بعضها يمكن ملاحظة وبنفس الطريقة السابقة أن المتـــشكلات (أ) و (ب) يكونا غير متطابقين ويمثلان كالجسم وصورته فـــي المـــرأة لـــذلك يعـــدان ندين بصريين .

بينما المتشكلات (ج) و (د) همـــا متطابقـــان حيـــث أن دوران المتشكل (ج) بزاوية مقدارها 180° يتكون متشكلا مشابها إلى (د) أي أنهما يتطابقان وها يعني أن (ج) و(د) لا يمثلان ندين ضوئيين وإنما وضـــعين مختلفين لنفس المركب .

وان المتشكلات (ج) أو (د) هي ليست كيراليـــة رغـــم أن فيهـــا مراكز كيرالية وذلك لوجود مستوى تماثل يمكن أن يقسم هذه المتشكلات (ج و د) إلى نصفين متطابقين فالجزئيات غير الكيرالية والتي تحتـــوي علـــى مراكز كيرالية تعدي مركبات ميزو وهي غير نشطة ضوئيا ويمكن تميزهـــا بمجرد النظر إليها وذلك لأن نصف الجزيئة يمثل صورة مرآة للنصف الآخر كما بالشكل التالي وأخيرا فأن المركب الذي يحتوي علـــى ذرتـــي كـــاربون كيرايلة لا يعطي دائما أربعة متشكلات فمثلا يعطي حامض التارتاريك ثلاث متشكلات كحد أقصى :

<u>تسمية المركبات المحقوية على أكثر من كاربون كيرالي :</u>

إذا كان المركب المطلوب تسميته حاويا على أكثر من ذرة كاربون كيرالية فأننا نأخذ كل ذرة كاربون كيرالية على إنفراد وتسمى حسب نظام (**S/R**) ثم نستخدم الأرقام لتوضيح ذلك في الاسم ، فمثلا عند تسمية المركب 2 ، 3 – بيوتان دايول ترسم المتشكلات الفراغية الممكنة له كما بالشكل التالي :

لذ (ب) المتشكل (أ) فإذا أديرت الصيغ (ج) كيبية لجعل ا (د) وعة ذات الأولوية الدنيا على ذرة الكاربون (2) والتي عدده اقل المجاميع الأربع بعيدة عن النظر .

وحسب نظام الأسبقية يمكن اعتبار التوزيع الفراغي حول ذرة الكاربون رقم (2) للمتشكل (أ) هو (**2R**) حيث أن الرقم 2 هو دلالة على ذرة الكاربون المعنية وأن **R** اختيرت لأن الدوران وحسب نظام الأسبقية كان باتجاه عقارب الساعة ($OH > CHOHCH_3 > CH_3$) وإذا كررنا العملية مع ذرة الكاربون رقم (3) فإننا نجد أن التوزيع الفراغي حولها سوف يكون **3R** .

لذلك يمكن تسمية المتشكل (أ) (**2R , 3R**) – 2 ، 3 – بيوتان دايول والمتشكل (ب) (**2S , 3S**) – 2 ، 3 – بيوتان دايول والمتشكل (ج) و (د) هما مركبات ميزو ويكونان متساويين ويمكن تسميتها أما

(3S,2R) أو (3R,2S) (لا حظ أنه ليست جميع المتشكلات R,S هي ميزو) أن المركبات التي يتكافأ نصفاها فقط هي الميزو .

<u>متشكلات الهيئة الدورانية :</u>

إن المجموعات المرتبطة أحادية يمكن أن تعاني دوراناً حول تلك الرابطة بالنسبة لبعضها البعض وأن هذا الدوران يؤدي إلى وجود مركبات متعددة تختلف بمراكز تلك الذرات في الفضاء وتسمى كل من هذه المركبات بالهيئات الدورانية .

ولنأخذ جزيء البيوتان مثلا فهناك عدد غير نهائي من الهيئات الناتجة عن الدوران حول رابطة $C_3 - C_2$ ولكن ليست جميع الهيئات متساوية في الطاقة وللسهولة سوف نقوم برسم هذه الهيئات بادئين بالهيئة التي تكون فيها مجموعة الميثيل متبادلة بشكل كامل كما بالشكل التالي :

(أ)	(ب)	(جـ)	(د)	(هـ)	(و)
التقابل	الكسوف	التجاور	الكسوف	التجاور	الكسوف

فالهيئة التي تكون فيها مجاميع الميثيل متبادلة بشكل كامل هي أكثر الهيئات ثباتا أي أقلها طاقة وتسمى هيئة التقابل (أ) وإن ذلك يعود إلى وجود الجزيئة بأقل أجهاد مقارنة مع الهيئات الأخرى (ب – و) .

بينما تكون مجموعات الميثيل في هيئات التجاور (ج و هـ) قريبة بعضها من البعض الآخر مما يجعل قوى فان ديرفال قوي تنافر وذلك لتقارب

السحب الإلكترونية لكلتا المجموعتين أن هذا يجعل هيئة الجوار أعلى طاقة من هيئة التقابل بحوالي **0.8** كيلو سعر / مول .

أما هيئات الكسوف (ب . د . و) فهي تماثل نهايات عظمى وخاصة هيئة الكسوف (د) فأنها أعلى الهيئات طاقة وذلك لوجود أعلى قوى للتنافر بين مجموعتي الميثيل .

النشاط الضوئي بدون ذرة غير متماثلة :

لاحظنا في الأجزاء السابقة بأن هناك جزيئات تحتوي على مركزين ليسا متماثلين ولكنها غير نشطة ضوئيا (مركبات الميزو) بينما سنتناول في هذا الجزء الجزيئات التي لا تحتوي على مركز كيرالي بينما تكون نشطة ضوئيا فمثلا الاللينات (**Allenes**) تعد مركبات نشطة ضوئيا مثل 2 ، 3 – بنتادايين (الشكل التالي) :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C = C = C < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \quad \Big| \quad \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C = C = C < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$$

أنداد المركب 2 ، 2 – بنتادين

إن النشاط لهذا المركب يعود إلى أن شكل الجزيئة ككل يكون غير متماثل أي لا تملك مستوى تماثل وأن هذين الجزيئين ليسا متطابقين فهما كالجسم وصورته في المرأة .

إن عدم وجود مستوى للتماثل في الإلينات يعود إلى وجود الجزيئة بمستويات متعامدة حيث أن ذرة الكاربون الوسطية تكون مهجنة بشكل sp^1 وبهذا تكون رابطتي π متعامدتين (أي بزوايا قائمة مع بعضها البعض) .

وهناك أمثلة أخرى لمركبات نشطة ضـوئيا مـع عـدم امتلاكهـا مركز كيرالي فجزيئة ثنـائي الفينيـل غيـر المعوضـة تكـون مـستوية غير أن مشتقاتها المعوضة في الموقـع أورثـو بمجـاميع كبيـرة الحجـم لا تكون مستوية بسبب التداخل الفراغي الموجود بين المجـاميع الموجـودة في الموقع لورثو .

أن هذا التداخل يعيق أو يمنع الدوران الحر الموجود حول الرابطـة المنفردة التي تربط حلقتي البنزين مما يؤدي إلى وجود الجزيئة بشكل لا يملك مستوى للتماثل يسمى هذا النوع بمتشكلات اتروب كما بالشكل التالي ، كمـا توجد جزيئة حامض **6.6** – ثنائي نيترو ثنائي فينيل على شكل ندين ضوئيين لا يملكان مستوى للتماثل .

<u>مركبات بمراكز كيرالية غير الكاربون</u> :

إذا اتصلت أية ذرة ذات ترتيب هرمي رباعي بأربع مجاميع مختلفة فأنها تعتبر مركزاً كيرالياً مثل بعـض مركبـات الـسيلكون ، الجرمـانيوم والنيتروجين كما بالشكل التالي ، وينتمي الـسيلكون والجرامـانيوم لـنفس مجموعة الكاربون في الجدول الدوري حيث يملكان الشكل الهـرم المـشابه للكاربون لذلك عند اتصالها بأربع مجاميع مختلفة تعد جزيئة كيرالية .

كذلك يملك النيتروجين في مركبات الأمونيوم الشكل الهرمي ولقد تمت دراسة وفصل عدد من هذه الأنداد مثل أملاح الأمونيوم كما بالشكل التالي :

كذلك أمكن عزل بعض أملاح الكبريت الثالثية مثل مركبات السلفونيوم حيث أن هذه المركبات تحتفظ بترتيبها في درجة الحرارة الاعتيادية ولا تعاني من الانقلاب السريع كما في مركبات الأمينات الثالثية على اعتبار أن زوج الإلكترونات الطليق يشغل الزاوية الرابعة للهرم كما يلي :

المتشكـــــلات الهندسيــــــة :

خلال دراستنا إلى مركبات الألكينت استخدمنا المــصطلحات ســس (**Cis**) وترانس (**Trans**) لتصنيف المتشكلات الهندسية في الألكينــات ، وكان هذا واضحا في الألكينات ثنائية التعويض (كما بالشكل التالي) :

متشكل ترانس: $CH_3(H)C=C(H)CH_3$ (CH3 و H على ذرة الكربون الأولى، H و CH3 على الثانية في جانبين متقابلين)

متشكل سس: $CH_3(H)C=C(CH_3)H$ (مجموعتا CH3 على الجانب نفسه)

أما في حالة الألكينات ثلاثية أو رباعية التعويض فأن الحالــة أكثــر تعقيداً ولا يمكن استعمال هذه التسميات على الإطلاق فمثلا فــي المركبــات التالية كما يلي ، لا يمكن التكهن بأن المركب الأول هــو ســس أو تــرانس وكذلك المركب الثاني لعدم وجــود مجمــوعتين متمــاثلتين لــذلك وضــع نظام آخر يعتمد على نظام الأسبقية التي اعتمــدها العلمــاء وهــذا النظــام يسمى نظام (**E- Z**) .

$Br(H)C=C(Cl)F$ $\qquad$ $CH_3(H)C=C(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_3$

أي إذا كانت المجموعتان الأوليتان المرتبتان حسب نظــام الأســبقية على نفس الجانب من الجزيء ، وأما إذا كانت المجموعتان صاحبتا الأولوية على جانبين متضادين أعطينا الألكين التصنيف **E** وتعني مضاد وأن كثير من المركبات التي نصنفها عادة سس تأخذ التصنيف **Z** كما أن معظم المركبــات التي نصنفها عادة ترانس تصنيف **E** وفيما يلي بعض الأمثلة التي يــستعمل فيها كلا التسميتين :

$CH_3(H)C=C(CH_2CH_2CH_3)H$ $\qquad$ $CH_3(H)C=C(H)CH_2CH_2CH_3$ $\qquad$ $C_3H_7 > H$

$Cl(H)C=C(Cl)H$ $\qquad$ $Cl > H$, $Cl > H$ $\qquad$ $Cl(H)C=C(H)Cl$

Cl > H
Br > Cl

ب

Cl > F
Br > H

1- برومو -1 ، 2- ثنائي كلورو ايثين يوضح شذوذ القاعدة التـــي كانـــت تعتمد سابقاً والتي كانت تتضمن على أن مركبات سس تعني (**Z**) ومركبات ترانس تعني (**E**) في سلم التصنيف .

" الأسئلـــــة "

(1) عرف المصطلحات التالية :

(أ) المتشكلات (ب) المتشكلات البنائيـــة (ج) المتــشكلات الفراغيـــة (د) الدياستيريومرات (هــ) الأنداد الضوئية .(و) مركـــب ميـــزو (ز) مستوى التماثل (ح) ذرة كيرالية وجزيء كيرالي . (ط) جزيء غير كيرالي . (ي)النشاط الضوئي .

(2) بعض الجزيئات التالية فيها ذرات كاربون كيرالية ، أكتب صيغاً مجسمة (ثلاث أبعاد) لأنداد هذه الجزيئات :

(أ) **1**– كلورو بروبان (ب) **2**– ميثيل – **2**– كلورو برونان (ج) **2**– برومو بيوتان . (د) **1**– كلورو بنتان (ه) 2– كلور بنتان (و) 3– كلورو بنتان .

(3) ارسم وسم التوزيع الفراغي **R** أو **S** للأنداد الضوئية لكل من المركبـــات التالية

(أ) **3**– بروموهكسان (ب) **1** ، **2** – ثنائي برومو – **2** – ميثيل بيوتان

(ج) **1،3** ثنائي كلورو بنتان ، (د) **1**، **2** – ثنائي كلورو – **3** ميثيـــل بيوتان . (ه) $C_6H_5CH\ (CH_3)\ NG_2$

(و) $HOOCCH_2CHOH\ COOH$

(ز) $C_6H_5CHOHCOOH$ (ح) $CH_3CH(NH_2)COOH$

(4) رتب المجاميع التالية حسب نظام الأسبقية :

NH_2 , CHO , H , Br ,C_2H_5, CN, OH ,$COOCH_3$, C_6H_5 ,$CONH_2$, CH_2OH, CH_3 , CH_2H

(5) صنف المركبات التالية (**E** أو **Z**) ثم سم المتشكلات الهندسية لها .

أ) $Cl(Br)C=CH(CH_2CH_3)$

ب) $I(Cl)C=C(Br)(CH_3)$

ج) $CH_3(H)C=C(CH_2CH_3)(CH(CH_3)_2)$

د) $Cl(F)C=C(CH_3)(CH_2CH_3)$

(6) أرسم المتشكلات الفراغية مع التسمية للمركب **2** ، **3** بيوتان دا يول ثـــم وضح أي من هذه المتشكلات يظهر نشاطا ضوئيا وأيهما لا يظهر نشاطا ضوئياً ؟ لماذا ؟

(7) يتناقص النشاط الضوئي لمحلول (**2R**) **2**− ايودو بنتان في الأســيتون المحتوي على **NaI** إلى الصفر عندما يترك لفترة ، اقتراح تفسيرا لهــذه الملاحظة مع المعادلات .

(8) أرسم الهيئات الفراغية لكل من المركبات التالية مبينا الأنداد البصرية لكل منهما : (أ) $BrCH_2 – CG_2Cl$ (ب) $CH_3CH_2Br – CH_2Cl$.

(9) هناك أربع متشكلات لثنائي ميثيل بروبان حلقي

(أ) اكتب صيغا ذات ثلاثة أبعاد لهذه المتشكلات .

(ب) أي منها يمكن أن يظهر نشاطا ضوئي إذا أخذت منفردة ؟

(ج) أيهما مركب ميزو ؟

(10) حامض ديسينولييك يحصل عليه من زيت الخروع وبناؤه هو :

$$CH_3(CH_2)_5CHOH\,CH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$$

(أ) كم متشكل فراغي يمكن أن توجد لهذا البناء .

(ب) أرسم هذه المتشكلات مع تسميتها .

الباب الخامس
الآلكانات

الباب الخامس

الآلكانات

مقدمة :

الالكانات من الهيدروكربونات المشبعة أي بها روابط فردة والصيغة العامة لها هي C_nH_{2n+1} . وتعتبر الالكانات مواد عضوية بسيطة وليس بها مجموعة وظيفية ويمكن أن يرمز لها بالصيغة المختصرة **R-H** .

تسمية الالكانات :

وضع الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية قواعد عامة لتسمية المركبات العضوية الموجودة أو التي قد تصنع مستقبلاً ، وعند تسمية مركب عضوي وليكن من الالكانات يجب إتباع القواعد التالية :

أولاً : يطلق اسم الكان على أي هيدروكربون مشبع أي تكون نهاية الاسم (أن) حسب عدد ذرات الكربون في الجزئ .

مثال ذلك : عـ – بيوتان $CH_3CH_2CH_2CH_3$

عـ – بنتان $CH_3CH_2\ CH_2CH_2CH_3$

عـ – هكسان $CH_3CH_2\ CH_2\ CH_2CH_2CH_3$

ثانياً : بالنسبة للالكانات المتفرغة ، فإن الهيدروكربون ذو أطول سلسلة كربونية متصلة يعتبر المركب الأساسي .

مثال ذلك : 3 – ميثيل هبتان

```
CH3 CH2 CH2 CH2 CH CH3
                |
                CH2
                |
                CH3
```

3 – ميثيل هبتان وليس 5 – ميثيل هبتان وكذلك ليس 2 – ايثيل هكسان .

$$CH_3CHCH_2\ CH_2CH_2CH_3$$
$$|$$
$$CH_3$$

3 – ميثيل هكسان و ليس 5 – ميثيل هكسان

ثالثاً : ترقم السلسلة الكربونية المختارة ابتداء من الطرف الأقرب إلى المتفرغ .

رابعاً : تعطي لكل ذرة أو مجموعة تفرغ اسماً ورقماً . ويحدد الرقم موقع التفرغ على السلسلة . وعند كتابة الاسم يرسم خط قصير يسبق اسم المجموعة يتبع ذلك الاسم الأساسي للمركب .

خامساً : إذا تكرر وجود ذرة أو مجموعة في حالة تفرغ على السلسلة ، فتعطي كل واحدة منها رقماً واسماً يحدد موقعها واسمها على السلسلة الكربونية . مثال ذلك :

$$CH_3\ CH_2\ CH - CH_2\ CH\ CH_3$$
$$CH_2 \qquad CH_3$$
$$CH_3$$

4 – ايثيل – 2 – ميثيل هكسان

سادساً : إذا تكرر وجود ذرتي أو مجموعتي تفرغ مختلفتين على نفس ذرة الكربون ، يتكرر كتابة الرقم مع كل ذرة أو مجموعة : مثال ذلك :

$$CH_2\ CH_3$$
$$CH_3\ CH_2\ CH_2 - C - CH_2\ CH_3$$
$$CH_3$$

3 – ايثيل – 3 – ميثيل هكسان

$$Br$$
$$CH_3\ CH_2 - C - CH_3$$
$$Cl$$

2 – برومو – 2 – كلوروبيوتان

سابعاً : إذا تكرر وجود ذرات أو مجموعات تفرغ متماثلة أكثر من مرة فتعطي لها أرقاماً بالإضافة إلى ذلك تكتب هكذا ثنائي أو ثلاثي أو رباعي ، وذلك لتبين عدد المرات التي تكرر حدوثها ومثال ذلك :

$$CH_3\ CH - CH - CH_3 \quad (CH_3 \text{ on C2 and C3})$$

2 ، 3 – ثنائي ميثيل بيوتان

$$CH_3\ CH\ CH - CH_2 - CH_3 \quad (Cl \text{ on C2 and C3})$$

2 ، 3 – ثنائي كلوروبنتان

$$CH_3 - CH - CH - CH_2 - CH - CH_3 \quad (CH_3 \text{ on C2, C3 and C5})$$

2 ، 3 ، 5 – ثلاثي ميثيل هكسان

ثامناً : في حالة وجود مجموعات تفرغ مختلفة ، فيتم ترتيبها أبجدياً طبقاً لأبجدية اللغة الانجليزية ، فمثلاً : تكون بيوتيل قبل ايثيل ، ومجموعة ميثيل قبل بروبيل . مثال ذلك :

$$CH_3 - CH_2 - CH - CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH - CH\ CH_3 \quad (CH_2\,CH_3 \text{ on C3};\ CH(CH_3)_2 \text{ on C7};\ CH_3 \text{ on C8})$$

7 – ايثيل – 3 – ايسوبروبيل – 2 – ميثيل تونان

تاسعاً : إذا وجد تفرغات على جانبي السلسلة وهما على بعد متساوي من الطرفين ، فيختار الجانب الذي يعطي الرقم الأصغر للمجموعة التالية .

مثال ذلك :

$$CH_3 - CH - CH_2 - CH - CH - CH_3 \quad (CH_3 \text{ on C2, C4 and C5})$$

5,3,2 – ثلاثي ميثيل هكسان

مجموعات الكيل Alkyl Groups

يطلق اسم " مجموعة الكيل " على كل مجموعة تفرغ اشـــتقت مـــن الكان نزعت منه ذرة هيدروجين .ولا يوجد لمثل هذه المجموعـــات وجـــود مستقل لكنها تعتبر وحدات بنائية تساعد في تسمية المركبات العضوية .

فمثلاً عند انتزاع ذرة هيدروجين من جزئي ميثان فـــإن المجموعـــة الناتجة تسمى " ميثيل " ، وتسمى مجموعـــة " ايثيـــل " عنـــد انتـــزاع ذرة هيدروجين من جزئ الايثان : مثال ذلك :

$$CH_4 \xrightarrow{-H} -CH_3$$

ميثان ‏ مجموعة ميثيل

$$CH_3\,CH_3 \xrightarrow{-H} CH_3\,CH_2-$$

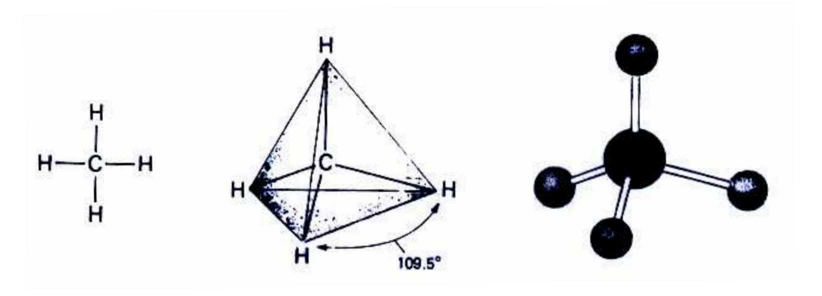
إيثان ‏ مجموعة ايثيل

ويبين الجدول التالي مجموعات الالكيل الأكثر شيوعاً والمشتقة مـــن الالكانات الأربعة وهي ميثان إلى بيوتان ، والمستخدمة في تسمية المركبات العضوية .

الصيغـــــــــة	اسم المجموعة
$-CH_3$	ميثيل .
$-CH_2\,CH_3$	ايثيل .
$-CH_2\,CH_2\,CH_3$	عـ بروبيل .
$-CH\,(CH_3)_2$	ايسوبروبيل .
$-CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3$	عـ بيوتيل .
$-CH\,CH_2\,(CH_3)_2$	ايسوبيوتيل .
$-CH\,CH_2\,CH_3$ with CH_3 branch on the CH	ث- بيوتيل " ثانوي " .
$-C\,(CH_3)_3$	ثا- بيوتيل " ثلثي " .

شكـــل الالكانـــــات :

يعتبر جزئيي الميثان والايثان العضوان الأولان في سلسلة الالكانات ونلاحظ أن شكل جزئي الميثان كما يلي :



وكما نري رباعي هرمي وأن جميع زواياه تساوي 109.5° . كما أن شكل جزئ الايثان هرمي رباعي وزواياه تساوي مثيلاتهـــا فـــي الميثـــان ، وبزيادة ذرات الكربون في السلسلة يمكن تكوين الأعضاء المتلاحقة لسلـــسلة الالكانات مثل بروبان وبيوتان وبنتان وهكذا . مثال ذلك :

$CH_3CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

بروبان **بيوتان** **بنتان**

ويمكـــن كتابـــة الـــصيغ البنائيـــة المكثفـــة لجزئـــي البيوتـــان والبنتان والالكانات اللاحقة بصيغة أكثر اختصاراً فمـــثلاً يحتـــوي جزئـــي البنتان على ثلاث مجموعات ميثلين في وســـط السلـــسلة يمكـــن تجميعهـــا وكتابتها كما يلي :

$CH_3(CH_2)_3CH_3$, $CH_3(CH_2)_4CH_3$

بنتان **هكسان**

ويوضح الجدول التالي الأسماء والصيغ الجزيئيـــة وكـــذلك الـــصيغ البنائية المكثفة .

الأسماء والصيغ الجزئية والصيغ البنائية المكثفة للالكانات العشرة الأولى

الصيغة البنائية	الصيغة الجزئية	الاسم	عدد الايسومرات
CH_4	CH_4	ميثان	1
CH_3CH_3	C_2H_6	إيثان	1
$CH_3CH_2CH_3$	C_3H_8	بروبان	1
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	C_4H_{10}	بيوتان	2
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	C_5H_{12}	بنتان	3
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	C_6H_{14}	هكسان	5
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	C_7H_{16}	هبتان	9
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	C_8H_{18}	اوكتان	18
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	C_9H_{20}	نونان	35
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	C_0H_{22}	ديكان	75

وسميت المركبات الأربعة الأولى بأسماء شائعة لا تخضع لنظام معين . أما أسماء الالكانات اللاحقة فتتكون أسمائها من مقطعين الأول – يدل على ذرات الكربون أما المقطع الثاني (ان) فينسب إلى الالكان كما سبق ، فمثلاً تحتوي جزيئات البنتان والهكسان والهبتان على خمس وست وسبع ذرات كربون على التوالي .

ويبين الجدول السابق أن كل الكان يختلف عن الذي يسبقه وكذلك الذي يسبقه وكذلك الذي يتبعه بمجموعة ميثلين (CH_2) . فمثلاً يزيد الايثان عن الميثان بمجموعة ميثلين ويقل عن البروبان بنفس الوحدة – وكذلك البروبان يزيد عن الايثان بنفس الزيادة .

ولذا فإنه حيثما وجدت سلسلة من المركبات يختلف كل عضو فيها عن الذي بعده أو قبله بمقدار أو بوحدة ثابتة ، فإن تلك السلسلة يطلق عليها السلسلة التتابعية : (**Homologous Series**) ويسمى كل عضو من أعضائها بمتتابع : (**Homolog**) .

الأسماء المتداولة للالكانات :

بالرغم من دقة قواعد التسمية المنهجية التي أقرها الاتحاد الدولي للكيمياء ، فإن استخدام الأسماء الشائعة لا يزال معمولاً به لسهولة استخدامها ولأسباب تاريخية .

فبدءاً من البيوتان ، تستخدم " عـ " (عادي) (**Normal**) للإشارة إلى الالكانات المستقيمة غير المتفرغة . أما ايزو (**Iso**) فتعني أن إحدى نهايات سلسلة متواصلة منتهية بمجموعة $(CH_3)_2CH-$ كذلك فإن نيو (**Neo**) تعني أن إحدى نهايات سلسلة كربونية متصلة منتهية بمجموعة $(CH_3)_3C-$ أمثلة كما يلي :

عـ بيوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
ايسوبيوتان	$CH_3CH(CH_3)CH_3$
عـ بنتان	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
ايسوبنتان	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$
عـ هكسان	$CH_3CH_2CHCH_2CH_2CH_3$
ايسوهكسان	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
CH_3 - CCH - {}_2CH_3 \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

نيو هكسان

الخواص الطبيعية للالكانات :

يبين الجدول التالي أن الأفراد الأربعة الأولى في سلسلة الالكانات هي عبارة عن غازات . أما الالكانات التي تحتوي على خمس ذرات كربون حتى سبعة عشر ذرة فتكون سوائل . أما ما تعدى ذلك فتكون مواد صلبة – وينطبق هذا على الالكانات المستقيمة أو المتفرعة .

عدد ذرات الكربون	الاسم	درجة الانصهار °م	درجة غليان °م	الكثافة عند 20°م
1	ميثان	-182	-164	غاز
2	إيثان	-183	-88	غاز
3	بروبان	-190	-42	غاز
4	بيوتان	-138	0	غاز
5	بنتان	-130	36	0.626
6	هكسان	-95	69	0.659
7	هبتان	-95	98	0.684
8	أوكتان	-57	126	0.703
9	نونان	-51	151	0.71_18
10	ديكان	-30	174	0.730
11	أونديكان	-26	196	0.740
12	دوديكان	-10	216	0.749
13	ترايديكان	-5	243	0.756
14	تيترايديكان	6	253	0.763
15	بنتاديكان	10	270	0.769

والالكانات مركبات غير قطبية حيث تكـون قـوى التجـاذب بـين الجزيئات قوى ضعيفة ، ولذا فإن للالكانات درجات غليان منخفضة بالمقارنة مع بقية المركبات العضوية ذوات الأوزان الجزيئية القريبة لها .

وترتفع درجات غليان الالكانات بازدياد منتظم وكلمـا زادت ذرات الكربون ، كما تنخفض درجات غليان الالكانات المتفرعـة عـن مثيلاتهـا المستقيمة . كما بالجدول التالي :

المركب	درجة غليان (°م)	درجة انصهار (°م)
عـ- بنتان	**36**	**-130**
2- ميثيل بيوتان	**28**	**-160**
2،2 ثنائي ميثيل بروبان	**9.5**	**-20**

ولا ترتفع درجـات انـصهار الالكانـات بطريقـة منتظمـة كمـا وجدنا في درجات غليان الالكانـات ، ولكنهـا ترتفـع تـدريجياً كلمـا زاد الوزن الجزيئي ، وبسبب قطبيتها المتدينـة وعـدم قـدرتها علـى إنـشاء روابط هيدروجينية فإن جميع الالكانات لا تذوب في الماء ، لكنهـا تـذوب في المذيبات العضوية ، مثل الكلوروفورم والبنزين وغيرها .

ولأن الكثافة النوعية للالكانات أقل من 1 جـم / مـل فـإن جميـع الالكانات تطفو فوق الماء . أما سايكلو الكانات ، فالأربعة الأفـراد الأولـى غازات وبقية المتتابعات فسوائل ، وتزاد درجات الانصهار بازدياد الـوزن الجزيئي وتكون أعلى من نظيراتها في الالكانات غير الحلقية . أما الكثافـة والذائبية في الماء فلا تختلف كثيراً عن مثيلاتها الالكانات العادية .

طرق تحضير الالكانات :

1- اختزال أو هدرجة الالكينات أو الالكاينات :

تختزل الالكينات أو الالكاينات إلى الكانات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل فلزي مساعد مثل النيكل أو البلاديوم أو البلاتينوم :

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\ CH = CH\ CH_3 \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\ CH_2 - CH_2\ CH_3$$

4- ميثيل - 2 - بنتين　　　　　　　　2- ميثيل نيتان

$$HC \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3\ CH_3$$

اسيتيلين　　　　　إيثان

2- صهر ملح صوديومي لحمض عضوي :

عند تسخين أملاح الصوديوم لأحماض اليفاتية في وجود الجير يتم فقد CO_2 وإعطاء الكان بذرة كربون أقل من الحامض :

$$CH_3\ COO\ Na \xrightarrow[CaO]{NaOH} CH_4 + Na_2\ CO_3$$

3- من هاليدات الالكيل :

تختزل معظم هاليدات الالكيل إلى الالكانات المقابلة بتأثير سبيكة من النحاس والزنك في الكحول الايثيلي أو حمض HCl كما يلي :

$$2RI + Zn \xrightarrow{H^+} 2R - H + Zn\ I_2$$

$$2CH_3\ CH_2\ I + Zn \longrightarrow CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_3 + Zn\ I_2$$

كما يمكن استخدام الهيدروجين وعامل حفاز لاختزال هاليدات الالكيل :

$$R - X + H_2 \xrightarrow[OH^-]{Pd/C} R - H + HX$$

كما تختزل يوديدات الالكيل بحمض هيدرويوديك والفوسفور عند ضغط عال ودرجة حرارة مرتفعة كما يلي :

$$CH_3.CH_2\,I + HI \xrightarrow{P} CH_3\,CH_3 + I_2$$

4- من كواشف جرينيارد :

تتفاعل هاليدات الالكيل مع فلز المغنيسيوم في الأثير الجاف لنحصل على كاشف جرينيارد الذي يتفاعل مع جزئ آخر من هاليد الكيل أو يعالج في الماء لنحصل على الكانات مختلفة :

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} RM_g - X \xrightarrow{H_2O} R - H + Mg\,(\,OH\,)\,X$$

$$RM_g - X \xrightarrow{RX} R - R + Mg\,X_2$$

5- تفاعل فورتز :

تعالج هالديات الكيل (وتفضل اليوديدات) بالصوديوم في وجود الأثير الجاف حيث يتحد جزيئان من الهاليد ليتكون الكان :

$$2R - X + 2Na \longrightarrow R - R + 2NaX$$

$$2\,CH_3I + 2Na \longrightarrow CH_3\,CH_3 + 2\,Na\,I$$

وعند تفاعل جزيئين غير متماثلين من هاليدات الكيل ، ينتج مخلوط من الالكانات :

$$CH_3I + CH_3CH_2I + 2Na \longrightarrow \underset{\text{إيثان}}{CH_3CH_3} + \underset{\text{بيوتان}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} + \underset{\text{بروبان}}{CH_3\,CH_2\,CH_3}$$

6- تفاعل كولب :

يشمل التفاعل التحلل الكهربائي لمحاليل أملاح الأحماض فعند تحلــل محلول خلات البوتاسيوم كهربياً يتكون الايثان حسب المعادلة التالية :

$$2\ CH_3COO\ K + 2\ H_2O \longrightarrow CH_3\ CH_3 + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

وهذه الطريقة تشبه طريقة فورتز ، وكلاهمــا لا يــصلح لتحــضير الكانات ذات العدد الفردي من ذرات الكربون .

7- اختزال الكحولات والكيتونات والأحماض الكربوكسلية :

تختزل الكحولات أو الكيتونات أو الأحماض الكربوكسيلية بواســطة يوديد الهيدروجين والفسفور الأحمر في أنبوبة مغلقة بالتسخين عنــد ضــغط عال وحرارة مرتفعة :

$$CH_3\ CH_2\ OH + HI \xrightarrow[150]{P} CH_3\ CH_3 + I_2 + H_3O$$

كحول ايثيلي   إيثان

$$CH_3\ \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 + HI \xrightarrow[\text{تسخين}]{P} CH_3\ CH_2\ CH_3 + I_2 + H_2O$$

أسيتون   بروبان

$$CH_3\ COOH + HI \xrightarrow[\text{تسخين}]{P} CH_3\ CH_3 + I_2 + H_2O$$

حمض الخليك   إيثان

الخواص الكيميائية للالكانات :

تكون جميع الروابط في الالكانات من نوع سيجما سواء كانت بــين كربون – كربون ، أو كربون – هيدروجين . وهذه الروابط خاملــة لا تــتم

معها التفاعلات إلا عند ظروف قاسية ، لذا فإن تفاعلات الالكانات محدودة ، ومع ذلك فالهيدروكربونات المشبعة تتفاعل مع الهالوجينات ومع الأكسجين .

1- الهلجنة :

إذا حفظ مخلوط من الميثان وغاز الكلور في غرفة مظلمة عند درجة الحرارة العادية لا يحدث أي تفاعل أما إذا تعرض المخلوط للضوء أو الحرارة فيبدأ التفاعل في الحال مصاحباً لحرارة ناتجة ، ويكون الناتج كلوروميثان أو كلوريد الميثيل وغاز كلوريد الهيدروجين . كما يلي :

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{أو حرارة}]{\text{ضوء}} CH_3\,Cl + HCl$$

والتفاعل السابق هو تفاعل استبدال حيث تحل فيه ذرة كلور محل ذرة هيدروجين . وبالمثل يتكون كلوروايثان أو كلوريد الايثيل ، نتيجة كلورة الايثان :

$$CH_3\,CH_3 + CI_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} \underset{\text{كلورو إيثان}}{CH_3\,CH_2 - Cl} + HCl$$

أما كلورة بروبان فيؤدي إلى تكون ناتجي : **1**- كلور بروبان . **2**- كلوروبروبان :

$$\underset{\text{بروبان}}{2CH_3CH_2CH_3} + CI_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} \underset{\text{1-كلوروبروبان}}{CH_3CH_2\underset{|}{CH_2}} + \underset{\text{2-كلوروبروبان}}{CH_3\underset{|}{CH}-CH_3} + 2\,HCl$$

(حيث ترتبط ذرة Cl بذرة الكربون الطرفية في الأول وبذرة الكربون الوسطى في الثاني)

أي أن تفاعل مولين من غاز البروبان مع مول واحد من غاز الكلور يؤدي إلى تكون مولين من غاز **HCl** ومول واحد من مخلوط : **1**- كلوروبروبان . **2**- كلورو بروبان .

ويلاحظ أنه إذا سمح لكلوروميثان أن يتفاعل مع المزيد مـــن غـــاز الكلور عند نفس ظروف تفاعل الهلجنة ، فإنه ينتج مخلوط من ثنائي وثلاثي ورباعي كلوروالميثان :-

$$CH_3 - Cl \xrightarrow[\text{ضوء}]{CI_2} CH_2\,Cl_2 \xrightarrow{CI_2} CH\,CI_3 \xrightarrow{CI_2} CCl_4$$

كلوريد ميثلين   كلوروفورم   رباعي كاوريد الكربون

ولهذه النواتج المكلورة ودرجات غليان مختلفة ويمكن فــصلها عــن بعضها بواسطة عملية التقطير .

الأكســـــــدة :

تتأكسد جميع الهيدروكربونات في وفرة من غاز الأوكسجين حيــث تتكسر روابط كربون – كربون وروابط كربون – هيــدروجين ، ويتحــول الكربون إلى غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والهيدروجين إلى ماء ، كما تنتج كمية من الحرارة .

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow C_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -212 \text{ كيلو سعر}$$

$$CH_3\,(CH_2)_3 + 8O_2 \longrightarrow 5\,CO_2 + 9H_2O \Delta H = -833 \text{ كيلو سعر}$$

ويتكون غاز أول أكسيد الكربون أو الناتج عند الاحتراق غير الكامل للهيدروكربونات نظراً لقلة كمية الأكسجين كما يلي :

$$CH_4 + 3/2\,O_2 \longrightarrow CO + 2H_2O$$

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2O$$

وجود الالكانات واستخداماتها :

يعتبر البترول والغاز الطبيعي أهم مــصدرين للالكانــات ويتكــون معظم الغاز الطبيعي من الميثان 80% والايثان 10% ومخلوط مــن عــدة

الكانات أخرى مثل البروبان والبيوتان ، و2- ميثيل بروبان - ويتم فصل الايثان لتحويله إلى ايثلين الذي يستخدم في إنتاج البولي ايثلين المستخدم في صناعة البلاستيك .

والبترول سائل داكن اللون يحتوي على مخلوط معقد من مواد عديدة معظمها هيدروكربونات من ذرة كربون واحدة إلى أربعين ذرة ، بالإضافة إلى بعض الهيدروكربونات الحلقية الاليفاتية والاروماتية وكميات بسيطة من المركبات الاروماتية غير متجانسة الحلقة ومركبات كبريتية .

وللبترول والغاز الطبيعي أهمية كبرى في تيسير دفة العالم الحديث وحضارته مثل وقود السيارات والطائرات والقطارات وتدفئة المنازل والمنشآت المختلفة وتقديم الوقود لمحطات إنتاج الكهرباء وإدارة عجلات المصانع - كما يعتبرا المصدر الأول آلاف المشتقات مثل الزيوت والشحوم والمبلمرات والأسمدة والمبيدات والمنظفات والمواد البلاستيكية مثل السجاد والملابس .

وتعمل صناعة تكرير البترول على إنتاج مشتقات مفيدة من البترول . وتشمل هذه عمليات فصل المكونات الكثيرة للبترول إلى أجزاء بسيطة وكذلك تحويل بعض المكونات إلى منتجات أخرى وذلك من خلال عملية التقطير الجزئي .

حيث يتم تسخين البترول الخام عند درجة حرارة **370** إلى **425**°م في وحدات أو أبراج التقطير ثم يتم فصل النواتج أو القطفات وكل قطفة تحتوي على مخلوط من الهيدروكربونات . كما يلي :

متوسط عدد ذرات الكربون	متوسط درجة الغليان (°م)	الناتـــــــج
$C_4 - C_2$	20>	غاز (بروبار، بيوتان ، 2- ميثيل بروبان ، تحول عند ضغط مرتفع إلى سائل وتستخدم كوقود :
$C_6 - C_5$	30 – 60	أيثر بترولي (مذيبات)
$C_7 - C_6$	60 – 90	ليجروين (نفثا خفيفة) الكانات اليفاتية .
$C_{12} - C_6$	85 – 200	جازولين (نفثا) هيدروكربونات حلقية مثل: البنزين والتولوين والزايلين
$C_{15} - C_{12}$	200 – 300	كيروسين (وقود) وقود الطائرات .
$C_{18} - C_{15}$	300 – 400	تزيت الوقود (وقود الديزل) .
$C_{24} - C_{16}$	< 400	زيوت تشحيم وزيوت وقود داخلية .
أكثر من C_{24}	لا متطاير	قار (أسفلت) .

ولما كانت نسبة الناتج من وقود السيارات وهو الجازولين التي يتم الحصول عليها نتيجة لعملية التقطير الجزئي بسيطة حوالي **20%** من برميل نفط خام ونتيجة لزيادة الطلب على الجازولين فقد بدأ التفكير يتجه نحو زيادة نسبة الجازولين المستخلصة من النفط الخام .

وكذلك نحو تحويل بعض الأجزاء الأثقل إلى هيدروكربونات يمكن استخدامها كوقود للسيارات . ومن العمليات المستخدمة نحو تحقيق هذا الهدف ما يلي : التكسير الحراري والتكسير الحفزي والالكلة والأيسومرة والتكرير .

وتشمل عمليتي التكسير الحراري والحفزي تحويل الالكانات ذات السلسلة الطويلة ودرجات الغليان المرتفعة إلى الكانات (أو الكينات) قصيرة السلسلة فمثلاً : يتكسر أوكتان إلى مركبات أصغر تكون لها درجات غليان

في حدود 200°م تستخدم كوقود وقد يحدث أن تتكسر السلسلة في مكان آخر أو يحدث تفحم أو تكوين الهيدروجين كما تدل التفاعلات التالية :

$$C_8H_{18} \rightarrow C_6H_{14} + C_2H_4$$
$$C_8H_{18} \rightarrow C_4H_{10} + CH_4 + C_2H_4 + C$$
$$C_8H_{18} \rightarrow C_8H_{10} + H_2$$

ويفضل استخدام التكسير الحفزي لتفادي درجات الحرارة المرتفعة ويتم الحصول أيضاً من عمليتي التكسير على العديد من المنتجات البترولية مثل غاز الهيدروجين وبعض الالكينات مثل : الايثين ، والبروبين والبيوتين .

أيسومرة الالكانات :

يتم تحويل بعض الالكانات المستقيمة إلى الالكانات متفرعة في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي فمثلاً يتحول بنتان إلى أيسو بنتان وبذلك يرتفع الرقم الاوكتاني من **62** إلى **90** وهذا يعني تحسن في نوعية الوقود :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{حرارة}]{AL\,CI_3} CH_3.CH(CH_3) - CH_2.CH_3$$

كما يسمى هذا التحويل بالتماثل الايسوميري .

الالكلة :

عبارة عن تفاعل الكان والكين في وجود حفاز حمضي لإنتاج الكان متفرع له رقم أوكتان كما يلي :

$$\underset{\text{أيزوبيوتان}}{CH_3.CH(CH_3)_2} + \underset{\text{أيزوبيوتين}}{H_2C=C(CH_3)_2} \xrightarrow{HF} \underset{\text{أيزواوكتان}}{CH_3.C(CH_3)_2\text{-}CH_2CH(CH_3)_2}$$

كما يمكن تسخين الكانات أو الكانات حلقية عند درجة حرارة 400° م وفي وجود البلاتينوم كعامل حفاز لتكوين مركبات أروماتية ذات رقم أو كتان عالي مثل تسخين الهيتان ليتحول إلى الطولوين .

وتختلف الالكانات في خواصها واستخدامها كوقود للسيارات فالالكانات المتفرعة تعتبر أكثر صلاحية كوقود من الالكانات المستقيمة . كما أن نوعية الوقود لا تعتمد على المحتوى الحراري وحسب ولكنها تعتمد أيضاً على معدل الاحتراق في آلة الحرق الداخلي للسيارة .

ويعتبر الرقم الاوكتاني مقياساً لنوعية الوقود ، فكلما ارتفعت قيمة الرقم زادت جودة الوقود والعكس صحيح . ويعتبر مركب **4,2,2** – ثلاثي ميثيل بنتان (أيسو أوكتان) أكثرها صلاحية وأعطى الرقم الاوكتاني 100 (مائة) كما وجد أن مركب هبتان وقود سئ يحدث ضربات كثيرة عند احتراقه وأعطى الرقم الاوكتاني صفراً .

وفيما يلي الرقم الاوكتاني في البعض الهيدروكربونات ، حيث يتراوح الرقم الاوكتاني في الوقود السيارات المستخدم حالياً بين 87 – 95% حيث يضافي مثل رباعي ايثيل الرصاص بكميات حفزية لرفع الرقم الاوكتاني .

الكانات غير متفرعة	الرقم الاوكتاني	الكانات متفرعة	الرقم الاوكتاني
بروبان	122	2 – ميثيل بيوتان	93
بيوتان	94	ميثيل سايكلوبنتان	91
بنتان	62	ميثيل سايكلوهكسان	75
هكسان	25	تولوين	103
أوكتان	-19	3,2,2- ثلاثي ميثيل بيوتان	116
		4,2,2- ثلاثي ميثيل بيوتان	100

		كيومين (ايزوبروبيل بنزين)	113

كما تضاف مادة **2,1**– ثنائي برومو إيثان إلى الوقود لمنـــع ترســـب أكسيد الرصاص في آلات السيارات حيث يتم التخلص منه في هيئة بروميـــد رصاص عند درجة حرارة الاحتراق :

$$Et_4Pb + BrCH_2 - CH_2Br + 16O_2 \longrightarrow Pb\,Br_2 + 10CO_2 + 12H_2O$$

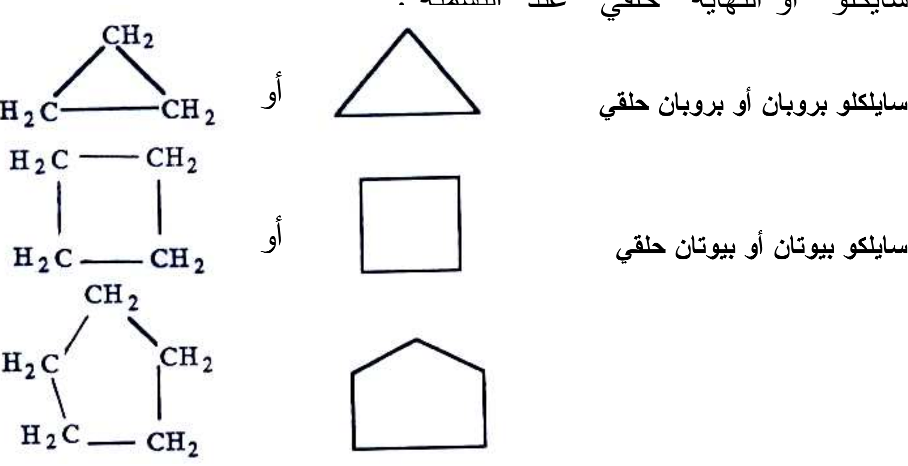
ويمكن الحصول على وقود ذات رقم اوكتـــاني عـــال وخـــال مـــن الرصاص وذلك باستخدام الكانات متفرعـــة مخلوطـــة بـــبعض المركبـــات الاروماتية . ويعني هذا زيادة بعض الأعباء المالية على محطـــات تكريـــر البترول وزيادة قيمة الوقود على المستهلكين .

<u>الالكانات الحلقية :</u>

وهي هيدروكربونات حلقية تكون فيها ذرات الكربون على هيئة حلقة ثلاثية أو رباعية أو خماسية أو سداسية ، لها الصيغة العامة C_nH_{2n} .

<u>التسمية :</u>

تطبق قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء عند تسمية الالكانات الحلقية كما هو الحال بالنسبة للالكانات ذات السلاسل المفتوحـــة . وتـــستخدم البادئـــة " سايكلو " أو النهاية " حلقي " عند التسمية :



سايكلو بنتان أو بنتان حلقي أو

سايكلو هكسان أو هكسان حلقي أو

وللتبسيط فإن الالكانات الحلقية ترسم بطريقة أشكال هندسية . فيرسم مثلث لسايكلوبروبان ومربع لسايكلو بيوتان وخماسي وسداسي الشكل لسايكلو بنتان وسايكلو هكسان على التوالي . وإذا وجدت تفرعات في الالكانات الحلقية فإنها تسمى كمشتقات الكيل كما يلي :

CH_2CH_3 أيثيل سايكلوهكسان — CH_3 ميثيل سايكلو هكسان — $CH_2CH_2CH_3$ بروبيل سايكلوبروبان

طرق تحضير الالكانات الحلقية :

تحضر الالكانات الحلقية بإحدى الطرق التالية :

(1) من الهاليدات الثنائية :

عند معالجة الهاليدات الثنائية الطرفية بفلز الصوديوم أو الخارصين في الميثانول تتكون الالكانات الحلقية :

CH_2Br

CH_2 + 2Na ⟶ △ + 2Na Br

$\diagdown CH_2\ Br$ سايكلو بروبان

(2) <u>من هدرجة سايلكو الكينات :</u>

تختزل سايكلو الكينات في وجود هيدروجين وفلز النيكل ، في محلول كحولي عند درجة حرارة **25**°م وواحد ضغط جوي لتعطي سايكلو الكانات .

$$\text{سايكلوهكسين} + H_2 \xrightarrow{PT} \text{سايكلو هكسان}$$

(3) <u>من أملاح الكالسيوم للأحماض ثنائية الكربوكسيل :</u>

$$\begin{matrix} CH_2\ CH_2\ COO^-\ Ca \\ | \\ CH_2\ CH_2\ COO^-\ Ca \end{matrix} \xrightarrow{\Delta} \text{(cyclopentanone)} = O \xrightarrow[HCl]{Zn/H} \text{(cyclopentane)}$$

عند تسخن أملاح الكالسيوم للأحماض ثنائية الكربوكسيل يتكون كيتون حلقي الذي يمكن اختزاله إلى سايكلو الكان .

<u>الخـــــواص الكيميائيـــــة :</u>

تتفاعـــل الالكانـــات الحلقيـــة التـــي تـــشتمل علـــى خمـــس ذرات كربـــون أو أكثـــر بالاســـتبدال . أمـــا ســـايكلو بروبـــان وســـايكلو بيوتان فإنهما يتفاعلان مـــع بعـــض المتفـــاعلات لتفـــتح الحلقـــة وتعطـــي نواتج إضافة .

<u>(1) الاستبدال بالكلور أو البروم :</u>

تتفاعل الالكانات الحلقة مع الكلور أو البروم في وجود ضوء الشمس لتعطي نواتج إبدال .

$$\triangle + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} \text{(Cl-cyclopropane)} + HCl$$

كلوروسايكلوبروبان

$$\text{(cyclopentane)} + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} \text{(Cl-cyclopentane)} + HCl$$

كلوروسايكلوبنتان

$$\text{(cyclohexane)} + Br_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} \text{(Br-cyclohexane)} + HBr$$

بروموسايكلوهكسان

<u>الإضافة لسايكلو بروبان :</u>

$$\triangle \xrightarrow{Br_2} BrCH_2 - CH_2 - CH_2Br$$

1 ، 3 ثنائي برومو بروبان

$$\triangle \xrightarrow{HI} CH_3 - CH_2 - CH_2\ I$$

1– يودوبروبان

$$\triangle \xrightarrow[N_1]{N_2} CH_3 - CH_2 - CH_3$$

بروبان

$$\triangle \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$$

1 – بروبانول

ويرجع سهولة كسر حلقة سايكلو بروبان إلى التوتر العـــالي الـــذي يعاني منه هذا الجزئ وبالتالي يؤدي إلى ضعف رابطة كربونات كربـــون الحلقية وكسرها .

$$\square + H_2 \xrightarrow[100]{Ni} CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_3$$

سايكلو بيوتان   **بيوتان**

الأكســـــــــدة :

تتأكسد الالكانات الحلقية عند تسخين محلـــول قلـــوي لبرمنجنيـــات البوتاسيوم لتعطي أحماضاً ثنائية الكربوكسيلية :

$$\text{(cyclohexane)} \xrightarrow[OH^-]{KM_NO_4} \begin{array}{l} CH_2\,CH_2\,COOH \\ | \\ CH_2\,CH_2\,COOH \end{array}$$

حمض الاديبيك

" الأسئلـــــــة "

1) ارسم البناءات المحتملة لمشتقات ثنائي كلورو :

أ: عـــ- بيوتان   ب- أيسوبيوتان

2) اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية :

أ- **3,3,2,2**- رباعي ميثيل بنتان . ب- **3,2**- ثنائي ميثيل بيوتان .

ج- **5,4,4,3**- رباعي ميثيل هبتان .

د- **4**- ايثيل - **4,3**- ثنائي ميثيل هبتان .

هـ- **5,2**- ثنائي هكسان .   و- **1**- كلورو - **2** - ميثيل بروبان

ز- **2,1**- ثنائي برومو - **2** - ميثيل بروبان .

3) ارسم الصيغ البنائية واكتب الأسماء المنهجية لما يلي :

a) $(CH_3)_2CH\,CH_2\,CH_2\,CH_3$ **b)** $CH_3\,CH_2\,CH_3$

c) $CH_3\,CH_2\,C(CH_3)_2\,CH_2\,CH_3$

d) $(CH_3\,CH_2)_2\,C(CH_3)\,CH_2\,CH_3$

e) $CH_3\,CH_2\,CH(CH_3)\,CH(CH_2\,CH_3)\,CH_2\,CH_2\,CH_3$

f) $(CH_3)_3\,CCH_2\,C(CH_3)_3$

g) $(CH_3)_2\,CCl\,CH(CH_3)_2$

h) $CH_3\,CH_2\,CH(CH_3)\,CH_2\,CHCH_2\,CH_2\,CH_3$ (with $CH(CH_3)_2$ attached to the CH below)

4) تعرف على مركب واحد من المركبات التي في مسألة رقـــم **(1)** أو **(2)** والذي لديه :

أ- مجموعة أيسو بروبيل واحدة .   ب- مجموعتي أيسو بروبيل .

جـ- مجموعة أيسو بيوتيل واحدة .   د- مجموعة ثنائية بيوتيل واحدة .

هـ- مجموعة بيوتيل ثلثية .

5) رتب الهيدروكربونات التالية تنازلياً حسب درجة الغليان :

(أ) **3,3**- ثنائي ميثيل بنتان .   (ب) عــ- هبتان .

(ج) عــ- بنتان .   (د) **2**- ميثيل هكسان .

(هـ) **2**- ميثيل هبتان .

6) اكتب معادلات موزونة للتفاعلات الآتية :

أ- بروميد ايسوبيوتيل + مغنسيوم ثم التميؤ .

ب- كلوروبنزين + مغنسيوم ثم التميؤ .

ج-بروميد بيوتيل ثلثي + مغنسيوم ثم التميؤ .

7) اكتب معادلات لتوضح كيفية تحضير عــ- بيوتان من :

أ- **1**- بروموبيوتان .   ب- **2**- بروموبيوتان . جـ- كلورو إيثان .

د- **1**- بيوتين .   هـ- **2**- بيوتين .   و- حمض بنتا نويك

ز- حمض بروبانويك .

البـــاب الســـادس
الآلكينـــات

الباب السادس

الآلكينات

يعتبر الايثلين المركب الأول من مركبات هذه المجموعة وصيغته C_2H_4 أي أنه يحتوي على رابطة مزودجة واحدة وهي المجموعة الوظيفية لهذه المركبات وحيث أن الألكينات تشتمل على عدد من ذات الهيدروجين يقل عن العدد الموجود في الألكانات المقابلة فإن الصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n} .

ومن أمثلة الألكينات ما يلي :

$CH_3\ CH = CH - CH_3$	$CH_3\ CH = CH_2$	$CH_2 = CH_2$
2- بيوتين	بروبين	إيثين

تسمية الالكينات :

تتم تسمية الألكينات طبقاً لقواعد الاتحاد الدولي للكيمياء كما يلي :

1- تختار أطول سلسلة كربونية متصلة محتوية للرابطة المزدوجة ليكون الاسم الأساسي للمركب ويتغير نهاية اسم الألكان من (آن) إلى (ين) مثل ما يلي :

$CH_3\ CH_3\ CH = CH_2$	$CH_2 = CH_2$
بيوتين	إيثين

2- ترقم السلسلة بحيث تكون ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ضمن الترقيم ويبدأ الترقيم من طرف السلسلة الأقرب إلى الرابطة المزدوجة . مثل ما يلي :

$$CH_2 = CH\ CH_2\ CH_3 \qquad\qquad CH_3\ CH = CH\ CH_2\ CH_3$$

1 – بيوتين   **2 – بنتين**

ويوضح موقع الرابطة المزدوجة رقم ذرة الكربون الأولى الخاصة بالرابطة المزدوجة .

3- تعطي المجموعات المتفرعة أو البديلة أرقام ذرات الكربون المتصلة بها ضمن السلسلة .

$$CH_3\ CH_2\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2\ CH = CH_2 \qquad\qquad CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}}{\underset{|}{C}} = CH_2$$

4 – ميثيل – 1 – هكسين   **2 – إيثيل – 3 – ميثيل – 1 – بيوتين**

4- وفي حالة الألكينات الحلقية (سايكلو ألكينات) تعطي ذرتي كربون الرابطة المزدوجة الرقمان 1 و 2 بحيث ينتج عنها إعطاء الأرقام الصغرى لمجموعات التفرع كما يلي :

CH_3 CH_3

CH_2

3- ميثيل سايكلو بنتين   **1 – 4 ثنائي ميثيل سايكلو هكسين**

5- الألكينات التي تحتوي على رابطتين مزدوجتين أو ثلاث روابط مزدوجة تسمى ديينات وتربينات على التوالي :

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \qquad CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$$

3,1 – بيوتادايين   **5,3,1 – هكساترايين**

الخواص الطبيعية للألكينات :

الألكينات مركبات غير قطبية تشبه في خواصها الطبيعية الألكانات فالأفراد الأولى منها عبارة عن غازات أما تلك التي تشمل على خمس ذرات حتى خمس عشرة ذرة كربون فعبارة عن سوائل وما عدا ذلك فهي مواد صلبة عند درجة الحرارة العادية ولا تذوب الألكينات في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية . وأغلب هذه الخواص في الجدول التالي :

الاسم	الصيغة الجزيئية	الصيغة البنائية	درجة انصهار °م	درجة غليان °م	الكثافة عند 25°م
إيثين	C_2H_4	$CH_2 = CH_2$	−169	−104	
بروبين	C_3H_6	$CH_3\ CH = CH_2$	−185	−48	
1 – بيوتين	C_4H_8	$CH_2 = CH\ CH_2\ CH_3$	−130	−65	
2- ميثيل بروبين	C_4H_8	$CH_3 - C(CH_3) = CH_2$	−140	−70	
1- بنتين	C_5H_{10}	$CH_2 = CH\ CH_2\ CH_2\ CH_3$	−138	30	0.641
1- هكسين	C_6H_{12}	$CH_2 = CH\ (CH_2)_3\ CH_3$	−141	64	0.673
م-2 – بيوتين	C_4H_8	$(CH_3)(H)C = C(H)(CH_3)$	−139	4	
ض- 2 – بيوتين	C_4H_8	$(CH_3)(H)C = C(H)(CH_3)$	−106	1	
سايكلو هكسين	C_6H_{10}	(حلقة سداسية برابطة مزدوجة)	−104	1	

الخواص الكيميائية :

تتميز الألكينات أنها تدخل في تفاعلات كثيرة وبسهولة تامة دون الحاجة إلى عامل حفاز ويطلق على تفاعلاتها تفاعلات إضافة ومعظم الكواشف التي تتفاعل معها هي كواشف الكتروفيلية متماثلة أي باحثة عن الشحنة السالبة مثل الهالوجينات ، أو غير متماثلة مثل الأحماض الهالوجينية.

كما تتفاعل الألكينات مع الكواشف المؤكسدة والمختزلة ومع الماء في وجود كمية حفزية مع حمض الكبريتيك وتفسر تفاعلات الإضافة إلى الألكينات بإنها تضاف إلى الرابطة المزدوجة .

وتؤدي تفاعلات الإضافة فى الألكينات الي كسر رابطة **π** في الألكين ورابطة **σ** في الكاشف وتكوين رابطتين **σ** في الناتج وعادة ما يكون مثل هذا التحول مقبولاً ومفضلاً أي طارداً للحرارة .

وبسبب ضعف الرابطة المزدوجة **π** في الألكينات وتمركز الكثافة الالكترونية العالية على مستوى الرابطة المزدوجة وحرية حركة الكترونات الرابطة **π** وكذلك سهولة الوصول إليها بواسطة الكواشف الالكتروفيلية . كل هذا يسهل من كسر رابطة كربون – كربون المزدوجة وبالتالي إتمام تفاعلات الإضافة . أما تفاعلات الأكسدة في الألكينات فتؤدي إلى كسر الرابطة المزدوجة .

طرق تحضير الألكينات :

يتم الحصول على الألكينات الصغيرة **($C_1 – C_4$)** نتيجة التكسير الحراري للألكانات التي يحصل عليها من البترول أما في المعامل فيمكن

تحضير الألكينات عن طريق تفاعلات تسمى بتفاعلات الحذف . حيث يــتم فيها حذف جزيئات صغيرة بواسطة قاعدة قوية .

1- إزالة الماء من الكحولات :

إذا سخن كحول مع حفاز حمضي مثل حمض الكبريتيك أو حمــض الفوسفوريك ، عند درجة حرارة 170 – 180°م ، فإنه يفقــد جــزئ مــاء ويتكون ألكين :

$$\longleftarrow \quad CH_3 - CH_2\,OH \xrightarrow{H^+,180c^\circ} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

كحول   **ألكين**

كما يتم انتزاع عناصر الماء بتقطير كحول (مثل سايكلو هكسانول) من خلال أنبوبة تحتوي على عامل حفاز مثل أكسيد ألومنيوم عنــد درجــة الحرارة 250 – 400°م . وتحدد نوعية الكحول وظروف التفاعل من درجة الحرارة وتركيز حمض وكذلك نوعية الناتج .

فمثلاً تتطلب إزالــة المــاء مــن الكحــول الإيثيلــي أو الكحــول بروبيل العادي في وجود الكبريتيك المركز ودرجة الحرارة تــسخين تــصل إلى 180°م . وتفقد الكحولات الثلثية عناصر الماء بسهولة ويسر لذا يستخدم حمض الكبريتيك بتركيز 20% عند درجة حرارة منخفضة 85°م .

2- من هاليدات الألكيل :

تتفاعــل هاليــدات الألكيــل مــع محلــول كحــولي لهيدروكــسيد البوتاســيوم أو باســتخدام أميــد الــصوديوم ($NaNH_2$) أو أيثوكــسيد الصوديوم حيث يتم انتزاع ذرة هــالوجين وذرة هيــدروجين مــن ذرتــي كربون ويتكون ألكين .

$$CH_3\,CH_2X \xrightarrow[\Delta-]{\text{KOH كحولي}} CH_2=CH_2 + KX + H_2O$$

فمثلاً يؤدي تفاعل 1 – يـــودو بروبـــان أو 2 – يودوبروبـــان مـــع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية إلى تكون إنتاج واحد هو بروبين :

$$CH_3CH_2CH_2I \xrightarrow[\Delta]{KOH} CH_3\,CH=CH_2 \xrightarrow[\Delta]{KOH} CH_3CHICH_3$$

1 – بروبين

$$C_6H_{11}Cl + KOH \xrightarrow{\text{كحولي}} C_6H_{10} + KCl + H_2O$$

سايكلوهكسين

وتؤدي إزالة (**HX**) من هاليدات الالكيل في أحيان كثيرة إلى تكوين أكثر من ناتج واحد . فمثلاً عند تفاعل 2 – برومو بيوتـــان يكـــون النـــاتج الرئيس هو الالكين الأكثر تفرعاً أي الأكثر ثباتاً :

$$CH_3CH(Br)CH_2CH_3 \xrightarrow[\Delta-]{\text{KOH كحولي}} CH_2=CHCH_2CH_3 + CH_3CH=CH(CH_3)$$

2 – بيوتين الناتج الرئيسي

وتعتبر الهاليدات الثلثية أكثر فعالية من الهاليدات الثانوية التي بدورها تكون أكثر فعالية من الهاليدات الأولية كما تعتبر اليوديدات أكثر فاعليات من البروميدات التي تكون بدورها أكثر فعالية في الكلوريدات :

$$R-Cl < R-Br < R-I$$

وتعتبر طريقة الألكينات من هاليدات الألكيل غير شائعة لأن هاليدات الالكيل عادة ما تحضر من الكحولات المقابلة التي يمكن تحويلها مباشرة إلى الألكينات بانتزاع جزئ ماء منها .

3- من الهاليدات الثنائية الجوارية :

تتفاعل الهاليدات الثنائية المتجاورة مع مسحوق الخارصين في حمض الخليك أو الكحول الايثيلي أو بمحلول يوديد الصوديوم في الأسيتون ليتكون الألكين :

$$BrCH_2 - CH_2Br + Zn \xrightarrow[\text{تسخين}]{\text{حمض الخليك}} CH_2 = CH_2 + ZnBr_2$$

وتعتبر هذه الطريقة أيضاً محدودة الفائدة كون مثل هذه الهاليدات الثنائية الجوارية عادة ما تحضر من الألكينات ذاتها .

4- طريقة كولب :

يتم التحلل الكهربي لمحلول مركز لملح البوتاسيوم أو الصوديوم لحمض مشبع ثنائي الكربوكسيل مثل سكسينات البوتاسيوم ليعطي غاز الإيثين :

$$\begin{matrix} CH_2 - COOK \\ CH_2 - COOK \end{matrix} \xrightarrow[\text{تحلل كهربي}]{2H_2O} CH_2 = CH_2 + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

الكشف عن الرابطة المزدوجة :

يمكن الكشف عن الرابطة المزدوجة بطرق عدة منها :

1- زوال لون البروم .

2- زوال لون محلول قلوي من برمنجنات البوتاسيوم وترسب راسب بني (MnO_2) .

3- أكسدة الألكينات .

تفاعلات الإضافة إلى الألكينات :

1- هدرجة الألكينات (الاختزال) :

يؤدي تفاعل الألكينات مع الهيدروجين في وجود كمية صغيرة من عامل حفاز مثل النيكل أو البلاتينيوم أو البلاديوم ، على هيئة مسحوق ناعم إلى تكوين الكان . وتفاعل الإضافة هذا (الهدرجة المحفزة) يشمل إضافة ذرة هيدروجين لكل ذرة كربون مزدوجة كما يلي :

$$CH_3\,CH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{pt} CH_3\,CH_2\,CH_3$$

بروبين **بروبان**

وتفاعلات الهدرجة طاردة للحرارة حيث تبلغ القيمة الوسطى لحرارة الهدرجة لرابطة كربون – كربون مزدوجة في حدود 30 كيلو سعر / مول .

2- إضافة الهالوجينات :

تتفاعل الألكينات بالإضافة مع الكلور أو البروم عند درجة حرارة عادية وفي مذيب رباعي كلوريد الميثان لتعطي مشتقات ثنائية الهالوجين كما يلي :

$$CH_3\,CH = CH - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3\,\underset{|\atop Br}{CH} - \underset{|\atop Br}{CH}\,CH_3$$

2 – بيوتين **3.2 – ثنائي برومو بيوتان**

ولا يتفاعل اليود مع الألكينات لقلة فاعليته كما يستخدم تفاعل البروم مع الألكينات للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة في المركبات العضوية . فلون المحلول (CCl_4 / Br_2) أحمر برتقالي لكنه يزول إذا أضيف إلى كمية كافية من الألكين وتضاف ذرتا الهالوجين (البروم) إلى الألكين من جانبين مختلفين بطريقة متعاقبة .

3- إضافة الأحماض الهالوجينية :

تكون إضافة الأحماض الهالوجينية أو هاليدات الهيدروجين للألكينات ذات طبيعة أيونية وتبدأ بهجوم الكتروفيلي للكشف الموجب من الكاشف المتفاعل وهو ما يسمى بالكاشف الألكتروفيلي على الكترونات الرابطة المزدوجة .

ويؤدي هذا إلى تكوين رابطة تساهمية مستخدمة الكتروني الرابطة المزدوجة لينشأ كيان وسيط يسمى كاتيون كربوني **(Carbocation)** أو أيون كربونيوم **(Carbonium)** الذي بدوره يتحد مع الشق السالب للكاشف .

ويمكن إضافة هاليدات الهيدروجين مثل **HI , HBr , HCl , HF** ، بسهولة للألكينات ويتم ذلك أما بإذابة هاليدات الهيدروجين في مذيب معين ثم يخلط مع الألكين أو بإمرار هاليد الهيدروجين الغازي في الألكين بطريقة مباشرة .

ويعتبر يوديد الهيدروجين من أكثر هاليدات الهيدروجين فعالية ويليه بروميد الهيدروجين ثم كلوريد الهيدروجين . ويعود ذلك إلى أن الرابطة بين الهالوجين – الهيدروجين تضعف تنازلياً ابتداء من الفلور وانتهاء باليود .

وعند إضافة **HX** إلى ألكين متماثل مثل أيثين فذلك لا يمثل أي مشكلة حيث يتكون ناتجاً واحداً بغض النظر عن ذرة الكربون التي أضيف إليها البروتون والأخرى التي أضيف إليها الشق السالب $(X)^-$:

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow \underset{\large H}{\underset{|}{C}H_2} - \underset{\large Cl}{\underset{|}{C}H_2}$$

كلوروايثان

لكن عند إضافة كاشف الكتروفيلـــي غيـــر متماثـــل مثـــل (**HCl**) إلى ألكين غيـــر متماثـــل (مثـــل بـــروبين) فـــإن الإضـــافة يمكـــن أن تتم كما يلي :

$$CH_3\, CH = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3\, \underset{\large Cl}{\underset{|}{C}H} - \underset{\large H}{\underset{|}{C}H_2} + CH_3\, \underset{\large H}{\underset{|}{C}H} - \underset{\large Cl}{\underset{|}{C}H_2}$$

1– كلوروبروبان   **2–كلوروبروبان**

لكن النتائج العملية بينت أن ناتجاً واحداً فقـــط هـــو الـــذي يتكـــون وهو 2– كلوروبروبان كذلك فعند إضافة **HI** إلى 2– ميثيل بروبين يكـــون الناتج الوحيد 2– يودو –2– ميثيل بروبان :

$$CH_3 - \overset{\large CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 + HI \qquad\qquad CH_3 - \underset{\large I}{\underset{|}{\overset{\large CH_3}{\overset{|}{C}}}} - CH_3$$

2– ميثيل بروبين (أيسو بيوتلين)   **2– يودو –2– ميثيل بروبان**

وقـــد لوحظـــت ظـــاهرة إضـــافة الكواشـــف غيـــر المتماثلـــة إلـــى الألكينـــات غيـــر المتماثلـــة ، حيـــث توصـــل مـــاركينوكوف إلـــى قاعدة تعـــرف باســـمه " قاعـــدة مـــاركينوكوف " تـــساعدنا علـــى التنبـــؤ بنواتج إضافة الكواشـــف الالكتروفيليـــة غيـــر المتماثلـــة إلـــى الألكينـــات غير المتماثلة .

<u>قاعدة ماركينوكوف :</u>

تنص هذه القاعدة على أنه عند إضافة كاشــف الكتروفيلـــي غيــر متماثــل (مثــل HX) لألكــين غيــر متماثــل (مثــل بــروبين) فــإن أيون الهيدروجين (الشق الموجــب) يتحــد مــع ذرة كربــون الرابطــة المزدوجة التي تمتلك أكبر عدد من الهيدروجين ، ويتحــد الــشق الــسالب (مثل X^-) بذرة كربون الرابطة المزدوجة التي تحمل العــدد الأقــل مــن ذرات الهيدروجين .

$$CH_3\,CH_2\,CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{Br} CH_3\,CH_2\,\underset{Br}{\underset{|}{CH}} - \underset{H}{\underset{|}{CH_2}}$$

1– بيوتين **2– برومو بيوتان**

أي أن التفاعل يبدأ بهجوم الالكتروفيلي تقوم به ذرة لا يوجــد بهــا إلكترونات مثل البروتون ويستكمل التفاعل بإضــافة نيوكليوفيــل أي ذرة أو مجموعة غنية بالألكترونات مثل أيون الكلوريد . أما التفسير النظري لقاعدة ماركينوكوف فيمكن تبسيطه مما يلي :

أ– يجب إن تــؤدي إضــافة (**HX**) إلــى ألكــين غيــر متماثــل إلــى تكوين كربوكــاتيون ذو ثبــات أكثــر . أي تكــون طاقــة التنــشيط أقــل وبالتــالي يتكــون الوســيط بــسرعة ويــؤدي إلــى النــاتج الأكثر استقراراً .

ب– حيث أن طاقة التنشيط للكربوكاتيونات الثنائية أقل من الكربوكاتيونات الأولية فإن عدد الإصطدامات المــؤثرة التــي تعبــر حــاجز الحالــة الانتقالية في الحالة الأولى تكون أكثر وبالتالي يكون الناتج لها أســرع تكوناً وأكثر ثباتاً .

2- إضافة بروميد الهيدروجين :

تتفاعل الألكينات مع برميد الهيدروجين بعكس قاعدة مـــاركينوكوف أي كما يلي :

$$CH_3\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle Br}{CH} - CH_3 \xleftarrow{HBr} CH_3CH = CH_2 \xrightarrow[\text{بيروكسيد}]{HBr} CH_3\,\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle H}{CH} - \underset{\displaystyle |\atop\displaystyle Br}{CH_2}$$

2- بروموبروبان
(حسب قاعدة ماركينوكوف)

1- برومو بروبان
(عكس قاعدة ماركينوكوف)

وهذه الظاهرة لا توجد إلا في حالـــة بروميـــد الهيـــدروجين الـــذي يتأثر لتأثير البروكسيدات . أما بقية الأحماض الهالوجينيـــة الأخـــرى فـــلا تظهر عليها مثل هذه الظاهرة . وميكانيكية أو آليـــة تفاعـــل إضـــافة **HBr** إلى الألكينات في وجود بيروكـــسيد يتبـــع ميكانيكيـــة الـــشقوق الطليقـــة أو الجذور الحرة .

3- إضافة الماء :

تضاف عناصر الماء إلى الرابطة المزدوجة في الألكينـــات بوجـــود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو حمض الفوســـفوريك لتعطـــي كحولات ثانوية أو ثلثية وتتبع الإضافة قاعدة ماركينوكوف :

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3\,CH_2OH$$

ايثين **ايثانول**

$$CH_3\,CH = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3\,\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle OH}{CH}CH_3$$

2 – بروبانول

$$CH_3 - \underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}} = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3 - \underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}} - CH_3$$

4- إضافة حمض الكبريتيك المركز :

تتفاعل الألكينات مع حمض الكبريتيك المركز البارد وتذوب فيـــه ، ويرتبط بروتون الحمض بإحدى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ويتحد الشق السالب بذرة الكربون الأخرى حسب قاعدة ماركينوكوف لتعطي نواتج تعرف بكبريتات الألكيل الهيدروجينية :

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{بارد}} \underset{\underset{\displaystyle OSO_3H}{|}}{CH_3 - CH_2}$$

كبريتات إيثيل الهيدروجينية

$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3\ CH_2OH + H_2\ SO_4$$

وتعتبر كبريتات ألكيل الهيدروجينية مركبات غير ثابتة سرعان مـــا تتميأ بواسطة الماء لتعطي كحول كناتج نهائي .

$$CH_3CH = CH_2 \xrightarrow[\text{بارد}]{H_2SO_4} CH_3\underset{\underset{\displaystyle OSO_3H}{|}}{CH} - CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}CH_3$$

5- أكسدة الألكينات :

يمكن للألكينات أن تتأكسد في الأكسجين أو الهواء ليتكون غاز ثاني أكسيد الكربون وماء وحرارة .

$$CH_2 = CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + CO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -\ 322$$

كيلو سعر لكل مول

ومن الكواشف المؤكسدة والمستخدمة نجد بيرمنجنات البوتاسيوم ورباعي أكسيد الأوزميوم والأحماض البيروكسية والأوزون أو مخلوط من فوق أكسيد الهيدروجين وحمض الخليك . ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل الذي يعتبر في جوهره تفاعل إضافة . وقد يتوقف التفاعل عند حد الإضافة أو قد يستمر ليؤدي إلى انشطار الرابطة المزدوجة .

أ- الأكسدة بالبيرمنجنات :

يستخدم محلول متعادل بيرمنجات البوتاسيوم البارد أو المخفف ليحول الألكين إلى جليكول .

$$3CH_3CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 \longrightarrow 3CH_3\underset{\large |\atop OH}{CH}-\underset{\large |\atop OH}{CH_2} + 2MnO_2 + 2KOH$$

2.1 – بروبان ديول

ويتضح أن الإضافة تتم من جانب واحد للألكين وتستخدم البيرمنجنات في الكشف على وجود ألكين حيث يزول لون البيرمنجنات البنفسجي ويتكون راسب بني (MnO_2) .

ب- بيرمنجنات البوتاسيوم المركزة والساخنة :

يؤدي تأكسد الألكينات عند ظروف شديدة وباستخدام محلول بيرمنجنات البوتاسيوم المركزة الحمضية وعند درجة حرارة مرتفعة إلى انشطار الرابطة المزدوجة ويكون الناتج تبعاً لظروف التفاعل وبنية الألكين :

$$CH_3\ CH = CH_2 + KMnO_4 \xrightarrow{H^+} 3\ CH_3\ CHO + HCHO$$

بروبين — استالدهيد — فورمالدهيد

$$CH_3CH = CHCH_3 \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4} 2CH_3\ COO^- \xrightarrow{H^+} 2CH_3COOH$$

حمض الخليك

$$CH_3CH = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[\text{حرارة}]{KMnO_4\ /\ H^+} CH_3COOH + CH_3COCH_3$$

أسيتون

ويستفاد من هذا التفاعل للتعرف على بناء ألكين معين بتحديد نوعية الناتج . وفي حالة وجود رابطة مزدوجة طرفية مثل 1 – ألكين فإنها تتأكسد إلى CO_2 أما ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ذات التفـرع الثنـائي فإنهـا تتحول إلى كيتون :

$$CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2 \ \begin{matrix} 1)KMnO_4\ ,OH^- \\ 2)\ H^+ \end{matrix} \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=O + H\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}H$$

$$HCH \xrightarrow{[O]} HCOOH \xrightarrow{\text{حرارة}} CO_2 + H_2O$$

ويستخدم مثل هـذا التفاعـل لتحديـد موقـع الرابطـة المزدوجـة في الألكينات .

جـ – إضافة الأكسجين :

يضاف الأكسجين في وجود فلز الفضة إلى الرابطة المزدوجة فـي الألكينات مكوناً ما يعرف بالايبوكسيدات :

$$RCH = CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag} \underset{\diagdown\ O\ \diagup}{RCH - CH_2}$$

$$CH_3CH = CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag} CH_3\ \underset{\diagdown\quad \diagup}{CH - CH_2}$$

O

د– الأكسدة بالأوزون :

يتفاعل الأوزون بقوة مع الألكينات ليعطي ناتج إضافة يسمى أوزونيد وهذه مركبات غير ثابتة لذا فإنها عادة لا تفصل بل تختزل مباشرة بمعالجتها بمسحوق الخارصين والماء لتنتج مركبات كربونية (الدهيدات وكيتونات) :

$$CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CHCH_3 + O_3 \xrightarrow[H_2O]{Zn} CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = O + CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}H$$

أسيتون　　　اسيتالدهيد

ويعتبر تفاعل الأوزنة طريقة ممتازة لتعيين وتحديد موقع الرابطة المزدوجة في الألكينات وذلك بدراسة بنية الألدهيدات والكيتونات المتكونة وبالتالي يساعد إلى الوصول إلى بناء الألكين الأصل .

فمثلاً عند معالجة ألكين معين بالأوزون ومن ثم بالخارصين والماء تكونت الدهيدات $CH_3\ CH_2\ CHO\ ,\ CH_3\ CHO$ ولذا نستنتج أن الألكين الأصل هو 2 – بنتين $CH_3\ CH_2\ CH = CH\ CH_3$.

6– إضافة أحماض الهيبوهالوز :

تضاف أحماض الهيبوهالوز (هالوجين في محلول مائي **HOX**) إلى الألكينات يكون الناتج الرئيس كحولاً هالوجينياً أو كما يسمى هالوهيدرين :

$$C = C + Br_2 \xrightarrow{H_2O} -\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{|}{C}}-$$

برومو اثيانول

$$CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_3} - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$$

ويتضح من الأمثلة أن الإضافة تتم على جانبي الألكين كما أنه عنـــد وجود الألكين غير متماثل فإن ذرة الهالوجين تتصل بذرة الكربون التي تحمل العدد الأكبر من ذرات الهيدروجين في الألكين .

7- تأثير الحرارة :

عند تسخين ألكني بوجود عامل مساعد ، فإن موقع الرابطة الزوجـــة يتغير ليعطي ألكيناً أكثر ثباتاً .

$$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[200-300^\circ]{Al_2(SO_4)_3} CH_3CH_2CH=CHCH_3$$

البلمـــــرة :

تعتبر بلمرة الألكينات من التفــاعلات المهمــة صــناعياً . ونعنـــي بـــالبلمرة بنـــاء أو تجمـــع وحـــدات أو جزيئـــات صـــغيرة تعـــرف بالمونمرات (**Monomes**) لتتحول إلى مركبات كبيرة لها أوزان جزيئيـــة عالية تسمى البواليمرات (**Polymers**) .

" الأسئلـــــة "

1) ارسم الصيغ البنائية لما يأتي :

أ- **3,2** – ثنائي ميثيل – 2 – بيوتين .

ب- 3 – برومو – 2 – ميثيل بروبين .

جـ- م – 2 – ميثيل – 2 – هبتين .   د- 4 – ميثيل سايكلو بنتين .

هـ- ض – **4,3** – ثنائي ميثيل – **3** – هكسين .

2) ارسم الصيغ البنائية للمركبات التالية واكتب أسمائها :

أ- ايسوبيوتيلين .   ب – م – **3** – هكسين .

جـ- **3,3** – ثنائي ميثيل – 1 – بيوتين .

د- **5,2** – ثنائي ميثيل – **3** – هكسين .

3) وضح بالمعادلات كيفية تحضير بروبان من :

أ- بروبانول .   ب- بروبانول .

جـ- كلورو بروبان .   د- بروموبروبين .   هـ- بروباين .

4) اكتب النواتج الرئيسية والجانبية وأسمائها المتوقعة مـن انتـزاع هاليـد هيدروجين (**HX**) من المركبات التالية :

أ- 1 – بروموهكسان .   ب- 2 – بروموهكسان .

جـ- 1 – برومو – 2 – ميثيل نبتان .

د- 2 – برومو – 2 – ميثيل نبتان .

هـ- 3 – برومو – 2 – ميثيل بنتان .

و- 2 – برومو – 4 – ميثيل بنتان .

ز- 3 – برومو – **3,2** – ثنائي ميثيل بنتان .

5) اكتب النواتج وأسمائها الناتجة من تفاعل ايسوبيوتلين مع :

أ- **Ni / H_2** . ب- **CCl_4 / Cl_2** .

جـ- **HBr** . د- **HBr** / بيروكسيد . هـ- **$H_2 SO_4$** .

و- **H / H_2O** . ز- برمنجنات البوتاسيوم القلوية المخففة .

حـ- برمنجنات البوتاسيوم الساخنة. ط- الأوزون ثم الخارصين/الماء.

6) اكتب النواتج الرئيسة وأسمائها من إضافة بروميد الهيدروجين إلى :

أ- 2 – بيوتين . ب- 2 – بنتين .

جـ- 2 – ميثيل – 1 – بيوتين . د- 2 – ميثيل – 2 – بيوتين .

هـ- 3 – ميثيل – 1 – بيوتين . و- **3.2** ثنائي ميثيل – 1 – بيوتين .

ز- **4,4,2** – ثلاثي ميثيل – 2 – بنتين .

7) اكتب بناءات الألكينات التي عند تفاعلها مع الأوزون ثـم الخارصـين / الماء تعطي المركبات التالية :

أ- بيوتال وميثانال . ب- 4 – هيدروكسين بيوتانال .

جـ- 2 – ميثيل بروبانال وايثانال . د – أسيتون .

الباب السابع

الآلكاينات

البـــاب السابـــع

الآلكاينـــــــــات

الألكاينات مركبات هيدروكربونية غير مشبعة تحتوي جزيئاتها على رابطة كربون – كربون ثلاثية وهي المجموعة الوظيفية المميزة لهذه المركبات وصيغتها العامة C_nH_{2n-2} أي أنها تقل بذرتي هيدروجين عن الألكينات المقابلة . وأول أفراد هذه المركبات هو الأسيتيلين $HC \equiv CH$.

تسمية الألكاينات :

(1) التسمية الشائعة :

لا تزال تستخدم التسمية الشائعة لبعض الألكاينات حيث تعتبر مشتقات للعضو الأول وهو الاستيلين . والجدول التالي يبين التسمية الشائعة والتسمية العلمية لبعض الألكاينات كما يلي :

الصيغة التركيبية	التسمية الشائعة	التسمية العلمية
$HC \equiv CH$	استيلين	إثياين
$CH_3^{-}C \equiv CH$	ميثيل استيلين	بروباين
$CH_3\ CH_2\ C \equiv CH$	إيثيل استيل	1 – بيوتاين
$CH_3^{-}C \equiv CCH_3$	ثنائي ميثيل استيلين	2 – بيوتاين
$CH_3\ CH_2^{-}CH_2\ C \equiv CH$	بروبيل استيلين	1 – بنتاين
$CH_3\ CH_2\ C \equiv CCH_3$	إيثيل ميثيل استيلين	2 – بنتاين
CH_3 $CH_3\ C \equiv C - C - CH_3$ H	ايسوبروبيل ميثيل استيلين	4 – ميثيل 2 – بنتاين
$ClCH_2\ C \equiv CH$	كلوروميثيل استيلين	3 – كلوربروباين
$CH_3\ C \equiv CCH_2Cl$	ميثيل كلوروميثيل استيلين	1 – كلور – 2 – بيوتاين

(2)التسمية العلمية :

تطبق قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء في تسمية الألكاينـــات فتــسمى الألكاينات غير المتفرعة بإبدال نهاية اسم ألكان (أن) بنهاية (أيــن **yne**) وترقم السلسلة بطريقة أن تخطى ذرتي كربون الرابطة الثلاثية على أصـــغر رقمين . ويحدد موقع الرابطة الثلاثية بالرقم الأصـــغر كمـــا تحـــدد مواقـــع المجموعات المتفرعة .

الاسيتلين :

يعتبر الاستيلين من أهم الألكاينات لأنه يستخدم كمـــادة أوليـــة فـــي تحضير بعض المركبات الصناعية الهامة مثل الاسيتالدهيد وحامض الخليـــك والكحول الإيثيلي والعديد من البوليمرات مثل كلوريد بولي فينيل واســـيتات بولي فينيل وايثرات بولي فينيل وغير ذلك .

والاستيلين غاز لا لون له يشتعل بلهب شديد الإضاءة يستخدم حاليـــاً كوقود في لحام وقطع المعادن حيث تصل حـــرارة اللهـــب الأوكـــسجين – اسيتلين من 2800 – 3000°م :

$$2\ CH \equiv CH \xrightarrow{5O_2} 4CO_2\ ,\ \Delta H = -\ 620$$ **كيلو سعر / مول**

ويحضر الاسيتلين من مواد متوافرة ورخيصة حيث يصهر الكـــوك والجير أو الحجر الجيري في فرن كهربائي ليعطي كربيد الكالـــسيوم الـــذي بدوره يتفاعل مع الماء ليعطي اسيتلين :

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{حرارة}} CaO + CO_2$$

$$CaO + 3C \longrightarrow \xrightarrow{2500^\circ} CaC_2 + CO$$

جير   فحم كوك   كربيد الكالسيوم

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$$

اسيتلين

كما يحضر الاستيلين بواسطة التكسير الحراري للميثـــان أي الغـــاز الطبيعي ، في قوس كهربي لفترة وجيزة جداً وعند درجة حـــرارة مرتفعـــة وهي طريقة إقتصادية كما يلي :

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ} HC = C + 3\,H_2$$

$$6CH_4 + 6O_2 \xrightarrow{600^\circ} 2HC \equiv CH + 2CO + 10H_2$$

والاستيلين السائل حساس جداً للصدمات وقد ينفجر خاصة إذا كـــان تحت ضغط عال . وعند استخدامه في عمليات اللحام فإنه يكون مـــذاباً فـــي الأسيتون أي حجم واحد من الأسيتون يذوب 25 حجم من الاســـيتلين عنـــد ضغط 300 جوي في اسطوانات مملوءة بقطع صغيرة لمادة مـــسامية غيـــر فاعلة مثل الاسبستوس .

كما أنه يخفف أحياناً بغاز غير فاعل مثل النيتروجين وذلك للحد من مقدار الحجم الحر . ويعود السبب إلى قلة ثبات الاسيتلين إلى أنـــه مركـــب ماص للحرارة . وينفجر عند تعرضه لصدمة :

$$HC\equiv CH \longrightarrow 2C + H_2$$

طـــرق تحضيـــر الألكاينـــات :

تحضر الألكاينات بإحدى الطرق التالية :

1- من ألكلة الألكاينات :

من الطرق المهمة لتحضير الألكاينات اســـتخدام ملـــح صـــوديومي لألكاين طرفي وتفاعله مع هاليد ألكيل أولي ، ويحضر الملح بتفاعل ألكـــاين

طرفي مع قاعدة قوية مثل أميد الصوديوم حيث يتم انتزاع ذرة الهيــدروجين الاسيتلينية حيث يتحول الألكاين إلى مشتق أحادي الصوديوم :

$$R - C \equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow R - C \equiv C - Na + NH_3$$

الكاينيد صوديوم

وتستخدم مركبات الكاينيد الصوديوم لتحضير العديد من الألكاينــات الأخرى وذلك بتفاعلها مع هاليدات ألكيل الأولية :

$$RC \equiv C–Na + CH_3CH_2Br \longrightarrow R–C \equiv C–CH_2CH_3 + NaBr$$

ويقتصر التفاعل على استخدام هاليدات الألكيل الأولية ، أما الهاليدات الثنائية والثلثية فتتفاعل بالحذف وتعطي ألكينات .

2- من البروميدات الثنائية :

تحضر الألكاينات من هاليدات ثنائية وذلك بتفاعلها مع هيدروكــسيد البوتاسيوم أو الصوديوم الكحولية لنحصل على هاليد فينيل الذي بدوره يعالج مع قاعدة أقوى مثل أميد الصوديوم لنحصل على ألكاين بعد انتزاع جــزيئين **HX** وأحياناً يستخدم مولين من أميد الصوديوم دفعة واحدة .

$$R–\underset{X}{\overset{H}{C}}–\underset{X}{\overset{H}{C}}–R \xrightarrow{2NaNH_2} R–C \equiv C–R \xleftarrow{NaNH_2} R–\underset{X}{\overset{H}{C}}–\underset{X}{\overset{H}{C}}–R$$

هاليد ثنائي (يسار) — **هاليد ثنائي** (يمين)

$$R–\underset{X}{\overset{H}{C}}–\underset{X}{\overset{H}{C}}–R \xrightarrow{KOH \text{ كحولي}} RCH=CH \xrightarrow{NaNH_2} R–C \equiv C–R$$

$$CH_3CH_2\underset{Br}{CH}–\underset{Br}{CH_2} \xrightarrow{2NaNH} CH_3CH_2C \equiv CH$$

2,1- ثنائي بروم — **1 – بيوتاين**

$$CH_3 - CHCl_2 \xrightarrow{2KOH \text{ كحولي}} HC \equiv CH \xleftarrow{2KOH} \underset{Cl}{CH_2} - \underset{Cl}{CH_2}$$

3– من الهاليدات الرباعية :

يتم تمرير أبخرة الهاليدات الرباعية على مسحوق الخارصين في كحول لتتكون الألكاينات .

$$R - \underset{Br}{\overset{Br}{C}} - \underset{Br}{\overset{Br}{C}} - R + 2\,Zn \longrightarrow RC \equiv CR + 2\,Zn\,Br$$

ب– تفاعل كولب للألكاينات :

عند إخضاع محاليل مركزة للأملاح القلوية للأحماض غير المشبعة ثنائية الكربوكسيلية للتحلل الكهربي تنتج الألكاينات :

$$\begin{matrix} R & & COOK \\ & C & \\ & \| & \\ & C & \\ R & & COOK \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R & & COO^- \\ & C & \\ & \| & \\ & C & \\ R & & COO^- \end{matrix} + 2K^+$$

$$\downarrow$$

$$RC \equiv CR + 2CO_2 + 2\,KOH + H_2$$

الخواص الطبيعية للألكاينات :

تكون الأفراد الأولى من الألكاينات حتى الكربون الرابعة غازات ، وما يليها من C_5 إلى C_{18} فمواد سائلة وما زاد عن ذلك فمواد صلبة . ولا تذوب الألكاينات في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية . وهي أثقل

من الماء ، وتزيد درجات غليان الألكاينات كلما زاد الوزن الجزيئي كما بالجدول التالي :

الاسم	الصيغة	درجة الغليان	درجة الانصهار	الكثافة
اسيتلين	$HC \equiv CH$	− 82	− 83	0.618
بروباين	$CH_3 C \equiv CH$	− 102	− 23	0.671
1 – بيوتاين	$CH \equiv C - CH_2 CH_3$	− 122	9	0.668
2 – بيوتاين	$CH_3 C \equiv CCH_3$	− 27	24	0.694
1 – بنتاين	$C \equiv CCH_2 CH_2 CH_3$	− 90	39	0.695

الخــواص الكيميائيــة :

تتشابه الألكاينات والألكينات في كثير من الخواص الكيميائية فكل منها تتفاعل بالإضافة ، إلا أن الألكاينات تضيف جزئين من المادة المتفاعلة عوضاً عن جزئي واحد بالنسبة للألكينات وتتميز ذرات الهيدروجين الطرفية في الألكاينات بدرجة حمضية كبيرة مقارنة بذرات الهيدروجين في الألكاينات أو الألكينات .

تفاعــلات الألكاينــات :

تتفاعل الألكاينات بالإضافة إلى الرابطة الثلثية وحسب ظروف التفاعل فإن الإضافة يمكن أن تكون مرة أو مرتين .

(1) الهدرجة (الاختزال) :

يضاف مول واحد أو مولان من غاز الهيدروجين للرابطة الثلثية في وجود عامل حفاز مثل البلاتين ليتكون ألكان مروراً بالألكين :

$$CH_3C\equiv CCH_3 \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3CH=CHCH_3 \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3CH_2CH_2\ CH_3$$

2 – بيوتاين **م – 2 – بيوتين** **عــ– بيوتان**

وعند إجراء هدرجة جزئيـــة للألكاينـــات فإنهـــا تتكـــون ألكينـــات ســـس أو تـــرانس اعتمـــاداً علـــى نوعيـــة العامـــل الحفـــاز المـــستخدم . فاســـتخدام الهيـــدروجين والبلاديـــوم يكـــون النـــاتج ألكـــين ســـس أمـــا اســـتخدام الـــصوديوم أو الليثيـــوم فـــي النـــشادر الـــسائلة ينـــتج ألكين ترانس .

$$CH_3\ C\equiv CCH_3$$

H_2 / Pd → (سس):

$$\begin{matrix} CH_3 & & & & CH_3 \\ & \diagdown & C=C & \diagup & \\ H & & & & H \end{matrix}$$

Na / NH_3 → (ترانس):

$$\begin{matrix} H & & & & CH_2 \\ & \diagdown & C=C & \diagup & \\ CH_3 & & & & H \end{matrix}$$

وإذا احتـــوى مركـــب علـــى الـــرابطتين الثنائيـــة والثلثيـــة فـــإن الرابطة الثلثيـــة تـــصبح أكثـــر فاعليـــة تجـــاه الهدرجـــة مـــن الرابطـــة المزدوجة وخاصة إذا مـــا اســـتخدم عامـــل اختـــزال مناســـب مثـــل فلـــز الصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائل :

$$CH_3C\equiv C(CH_2)_2CH = CHCH_3 \xrightarrow[Na/NH_3]{}$$

$$CH_3\ CH_3 = CH(CH_2)_2\ CH = CH\ CH_3$$

(2) إضافة الهالوجينات :

يضاف مول أو مولين من غاز الهالوجينات مثل الكلور أو البـــروم ، إلى الألكاينات في مذيب CCl_4 لتتم الإضافة مرة أو مرتين :

$$R - C \equiv C - R + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{Br \qquad R}{\overset{R \qquad Br}{C=C}} \xrightarrow[CCl_2]{Br_2} R - \underset{Br}{\overset{Br}{C}} - \underset{Br}{\overset{Br}{C}} - R$$

وعادة ما تكون الإضافة الثنائية أقل فاعلية من الأولى .

$$CH_3\, C \equiv C - R + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{Br \qquad H}{\overset{CH_3 \qquad Br}{C=C}} \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} CH_3 - \underset{Br}{\overset{Br}{C}} - \underset{Br}{\overset{Br}{C}} - H$$

وفي كثير من الحالات تضاف الهالوجينات إلى الألكاينات بإضافة لجانبين أي أن الإضافة الأولى ينتج عنها ألكينات ترانس . وتكون الرابطة الثلثية أقل فاعلية تجاه إضافة الهالوجينات من الرابطة الثنائية (عكس الهدرجة) :

$$CH_2 = CH - CH_2\, C \equiv CH\; Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2} - \underset{Br}{CH}\; CH_2\, C \equiv CH$$

(3) إضافة هاليدات الهيدروجين :

تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين لتتكون هالوالكينات أو ثنائي هاليدات توأمية عند إضافة مول واحد أو مولين من (**HX**) على التوالي طبقاً لقاعدة ماركنيوكوف :

$$R - C \equiv C - R + HX \longrightarrow \underset{R \qquad X}{\overset{H \qquad R}{C=C}} \xrightarrow{HX} R - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{X}{\overset{X}{C}} - R$$

HX: HCl, HBr **ثنائي هاليد**

وتتم الإضافة في الخطوة الأولى على وجهين وكما رأينا في إضـــافة الهالوجينات ، فإن الرابطة الثلثية تكون أبطأ تجاه هاليدات الهيدروجين مـــن الرابطة الثنائية .

(4) إضافة أحماض الهيبوهالوز :

تتفاعل الألكاينات الطرفية مع مولين من أحماض هيبوهـــالوز مثـــل حمض هيبوكلوروز (**HOCl**) أو هيبوبروموز (**HOBr**) حـــسب قاعـــدة ماركنيوكوف لتعطي ثنائي هالو الدهيد أو كيتون :

$$HC\equiv CH + 2HOCl \longrightarrow HC(OH)_2 - CHCl_2 \xrightarrow{-H_2O} H - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CHCl_2$$

ثنائي هالوهاليد

$$CH_3C\equiv CH + 2HOBr \longrightarrow CH_2C(OH)_2 - CHBr_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CHBr_2$$

1.1 – ثنائي برومو أسيتون

(5) إضافة عناصر الماء :

تضاف عناصر الماء إلى الألكاينات في وجود حمـــض الكبريتيـــك المخفف وعند درجة حرارة معتدلة مع كمية حفزية من كبريتـــات الزئبقيـــك ليعطي كحول ڤينيلي (أينول) كناتج بيني غير ثابت .

يتعدل في الحال إلى مركب كربونيلي وذلك بهجرة ذرة الهيدروجين الخاصة بمجموعة الهيدروكسيد إلى ذرة الكربون المجاورة فيما يتعدل موقع

الرابطة المزدوجة فيما يسمى بالنزوح . وفي حالة الاستيلين نجد الناتج النهائي هو اسيتالدهيد بينما نحصل على الأسيتون من بروباين . والتفاعل يتبع قاعدة ماركنيوكوف .

$$HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow[Hg^{++}]{H^+} \underset{\substack{|\\H}}{H\text{-}C} = \underset{\substack{|\\O\text{-}H}}{C\text{-}H} \longrightarrow CH_3\overset{\substack{O\\||}}{C} - H$$

اسيتلين — كحول ڤينيلي غير ثابت — اسيتالدهيد

غير ثابت

$$CH_3C \equiv CH + H_2O \xrightarrow[Hg^{++}]{H^+} \overset{\substack{O\text{-}H\\|}}{H\text{-}C} = \overset{\substack{H\\|}}{C\text{-}H} \longrightarrow CH_3\overset{\substack{O\\||}}{C} - CH_3$$

بروبان — أسيتون

(6) تكوين اسيتليدات النحاسوز الفضة :

تتفاعل الألكاينات الطرفية مع تحاليل هيدروكسيد النحاسوز الامونيومي ونيترات الفضة النشادرية لتعطي اسيتليدات هذين الفلزين :

$$HC\equiv CH + Cu_2Cl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow CuC\equiv CCu\downarrow + 2NH_4Cl + 2NH_3$$

استيليد النحاسوز (راسب أحمر)

$$HC\equiv CH + 2AgNO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow AgC\equiv CAg + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

استيليد الفضة (راسب أبيض)

وتميل مثل هذه المترسبات إلى الانفجار إذا ما تركت تجف ولذا يتم التخلص منها فور الانتهاء من عملية التعرف ، ويمكن تحللها بحمض النيتريك لتعطي الألكاين مرة أخرى . ولا تتفاعل الألكاينات غير الطرفية مثل : 2 – بيوتاين (وكذلك الألكينات) مع مثل المحاليل المذكورة .

(7) التفاعل مع الأوزون :

تتفاعل الألكاينات مع الأوزون لتعطي أوزونيدات التي بدورها تتحلل بالماء لينتج كيتون ثنائي ، الذي بدوره يتأكسد إلى أحماض كربـــو كـــسيلية بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين الذي يتكون ضمن التفاعل :

$$R\text{–}C \equiv C\text{–}R \xrightarrow{O_3} R\text{–}\underset{\substack{| \\ O}}{C} \overset{O}{\diagup\diagdown} \underset{\substack{| \\ O}}{C}\text{–}R \xrightarrow{H_2O} R\text{–}\overset{\substack{O \\ \|}}{C}\text{–}\overset{\substack{O \\ \|}}{C}\text{–}R + H_2O_2$$

$$\longrightarrow RCOOH + RCOOH$$

$$HC \equiv CH + O_3 \xrightarrow{H_2O} H - \overset{\substack{O \\ \|}}{C} - \overset{\substack{O \\ \|}}{C} - H \xrightarrow{H_2O} 2HCOOH$$

جليوكزال حمض الفورميك

$$CH_3C{\equiv}CH{+}O_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3 - \overset{\substack{O \\ \|}}{C} - \overset{\substack{O \\ \|}}{C} - H \xrightarrow{H_2O}$$

$$CH_3COOH + HCOOH$$

(8) انشطار الألكاينات بالبرمنجنات :

تظهر الألكاينات مقاومة أكبر من الألكينات تجاه تفاعلات الأكسدة ، ومع هذا فإن محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية تعمل على شطر الرابطة الثلاثية لتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وأحماض كربوكسيلية :

$$R - C \equiv CH \xrightarrow{4[O]} RCOOH + CO_2$$

$$R - C \equiv C - R' \xrightarrow{4[O]} RCOOH + R'COOH$$

$$CH_3\,C\equiv CH \xrightarrow{4[O]} CH_3\,COOH + CO_2$$

بروباين   حمض الخليك

$$CH\equiv CH + 4[O] \longrightarrow (COOH)_2$$

(9) التماثـــــل :

عند معالجة بعض الألكاينات بهيدروكسيد كحولي ، تحــدث ظــاهرة التماثل وذلك بانتقال الرابطة الثلثية ، فمثلاً عند معالجة 1 – بيوتـــاين مـــع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية ينتج : 2 – بيوتاين (وهو الأكثر ثباتاً) :

$$CH_3\,CH_2\,C\equiv CH \xrightarrow{KOH\ \text{كحولي}} CH_3 - C\equiv C - CH_3$$

1 – بيوتاين   2 – بيوتاين

بعض تفاعلات الاستيلين الهامة :

يتفاعل الاستيلين مع بعــض الكواشــف لينــتج المنتجــات الهامــة المستخدمة في صناعة العديد من البوليمرات نلخصها كما يلي :

$HC\equiv CH$:

$$\xrightarrow{HCN,CuCl\,/NH_4Cl} CH_2 = CHCN$$
نيتريل اكريل

$$\xrightarrow[KOH,\ \Delta]{CH_3\,CH_2\,OH} CH_2 = CH\text{-}O\,CH_2\,CH_3$$
ايثيل فينيل أيثر

$$\xrightarrow[HgSO_4\ ,\ 75^\circ]{CH_3\,COOH} CH_2 = CH\text{-}\ OCOCH$$
اسيتان فينيل

$$\xrightarrow{CH_2\,Cl_2/\ NH_4\,Cl} CH_2 = CH\text{-}\ C\equiv CH$$
فينلين استيلين

$$CH_2 = CH\text{-}\ C\equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_2 = CH - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = CH_2 \longrightarrow$$

بوليمر نيويرين (المطاط الصناعي)

كمــــا يتبلمــــر الاســــيتلين عنــــد إمــــراره فــــي أنبوبــــة ســــاخنة ليتكون البنزين :

$$3\,HC\equiv CH \xrightarrow[P]{\text{حرارة}} C_6H_6$$

بنزين

$$3CH_3\,C \equiv CH \xrightarrow[P]{\text{حرارة}} C_6H_3(CH_3)_3$$

5,3,1 – ثلاثي ميثيل بنزين
(ميزيتلين)

جدول التمييز بين الألكاينات والألكينات والألكانيات

التجربة	الألكانات	الألكينات	الألكاينات
1) الاشتعال أو الاحتراق	تشتعل بلهب غير مضئ	تشتعل بلهب مضئ ومدخن	تشتعل بلهب مدخن
2) تأثير ماء البروم	ليس له تأثير	يزيل لون ماء البروم	يزيل لون ماء البروم
3) تأثير محلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم	ليس له تأثير	يزيل اللون	يزيل اللون
4) تأثير نترات الفضة النشادرية	ليس له تأثير	ليس له تأثير	* راسب أبيض من اسيتلد الفضة
5) تأثير كلوريد النحاسوز	ليس له تأثير	ليس له تأثير	* راسب أحمر من اسيتلد النحاس

* للألكاينات الطرفية فقط .

" الأسئلـــــة "

1) ارسم بناءات الايسومرات السبعة للألكاين ذو الصيغة C_6H_{10} .

أ- اكتب أسمائها بالطريقة المنهجية أو الشائعة ؟

ب- وضـــح أي الايـــسومرات يتفاعـــل مـــع أيـــون الفـــضة أو $Cu (NH_3)_2$.

جـ- اكتب نواتج تفاعلات الايـسومرات الـسبعة (كـل علـى حـدة) مع الأوزون ثم الخارصين والماء .

2) وضح بالتفاعلات كيفية تحضير البروباين من المركبات التالية :

أ- 1 و 2 – ثنائي برومو بروبان . ب- بروبين .

جـ- 2 – برومو بروبان . د- 1 – بروبانول .

هـ- اسيتلين . و- 1.1 – ثنائي كلورو بروبان .

3) اكتب النواتج (مع كتابة أسمائها) المتوقعة من تفاعل 1 – بيوتاين مـع المركبات / الكواشف التالية :

أ- مول واحد من الهيدروجين / نيكل .

ب- مولين من الهيدروجين / نيكل .

جـ- مول واحد من البروم / مذيب رباعي كلوريد الكربون .

د- أيون الفضة .

هـ- فلز الصوديوم ثم برومو ايثان .

و- أوزون ثم خارصين / ماء .

ز- برمنجنات البوتاسيوم الساخنة .

ح- مول واحد من حمض هيدروكلوريك .

ط- مولين من حمض هيدروكلوريك .

ى- مول واحد من سيانيد الهيدروجين .

ك- ماء / حمض الكبريتيك / كبريتات الزئبقيك .

4) اكتب نبذة مختصرة عن التهجين في الاسيتلين .

الباب الثامن
هاليـدات الألكيـل والأريـل

البــــاب الثامـــن

هاليـــدات الألكيـــل والأريـــل

أولاً : هاليدات الألكيل :

هاليدات الألكيل أو كما تسمى أحياناً المشتقات الهالوجينية للألكانـــات هي عبارة عن ألكانات استبدلت فيها ذرة هيدروجين بذرة هـــالوجين (**F** أو **Cl** أو **Br** أو **I**) والصيغة العامة لهذه المركبات **R - X** وتكـــون الرابطـــة التساهمية بين ذرة الكربون وذرة الهيدروجين هي المجموعة الوظيفية .

وتنقسم هاليدات الألكيل إلى هاليدات أولية وثنائية وثلثية بحسب نوعية ذرة الكربون المتصلة بذرة الهالوجين :

هاليد ثلاثي	هاليد ثنائي	هاليد أولي
R_3C-X (R - C(X)(R) - R)	R_2CH-X (R - C(H)(X) - R)	$RCH_2 - X$

R = مجموعة ألكيل حلقي أو غير حلقية

وقد تتصل أكثر من ذرة هالوجين واحدة في مركب . فمثلاً قد تتصل ذرتا هالوجين بذرة كربون واحدة تسمى عندئذ هالوجينات متقابلة ، أمـــا إذا كانتا على ذرتي كربون متجاورتين فتسمى هالوجينات متجاورة :

هاليد توأمي متجاور $CH_3 - CH$ (مع Cl على كل من ذرتي الكربون)

هاليد ثنائي متقابل $CH_3\,CH$ (مع Cl أعلى و Cl أسفل ذرة الكربون نفسها)

وتستمد هاليدات الألكيل أهميتها كونها تعتبر مواد أولية لتحضير العديد من المركبات المختلفة ، واستخدامها كمذيبات في الصناعة ولدائن ومبيدات حشرية وغير ذلك .

تسمية هاليدات الألكيل :

التسمية الشائعة :

يذكر اسم مجموعة الألكيل مسبوقاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين ، مثال : ميثيل بروميد CH_3Br .

التسمية العلمية :

تتبع قواعد الاتحاد الدولي وذلك باختبار أطول سلسلة كربونية تحتوي على ذرة الهالوجين ، وترقيم السلسلة بحيث تعطي ذرة الكربون التي تحمل ذرة الهالوجين الرقم الأصغر ، ويوضح موقع الهالوجين واسمه وكذلك مواقع وأسماء أية مجموعات أخرى .

أمثلة :

المركب	التسمية الشائعة	التسمية العلمية
CH_3Br	بروميد الميثيل	برموميثان
CH_3CH_2Cl	كلوريد الايثيل	كلورو إيثان
CH_3CHICH_3	يوديد أيسو بروبيل	2 – ايودو بروبان
CH_2BrCH_2Br	بروميد ايثلين	2.1 – ثنائي بروما إيثان
$CH_3CHBrCH_2Br$	بروميد بروبيلين	2.1 – ثنائي بروموبروبان

طرق تحضير هاليدات الألكيل :

تحضر هاليدات الألكيل بإحدى الطرق التالية :

1- هلجنة الألكانات :

تتفاعل الألكانات مع الكلــور أو البــروم فــي وجــود الــضوء أو الأشعة فوق البنفسجية أو عند درجــة حــرارة 400° م لتعطــي هاليــدات الكيل كما يلي :

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4$$

وتعتبر هذه الطريقة غير عملية فــي المعامــل لــصعوبة الــتحكم في التفاعل كما يكون الناتج مخلوطاً من الألكانــات المهلجنــة المختلفــة . كما يلي :

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{hv} CH_3CH_2\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}HCH + CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\substack{|\\ Cl}}{Cl}$$

بيوتان **2 – كلورو بيوتان** **1 – كلورو بيوتان**

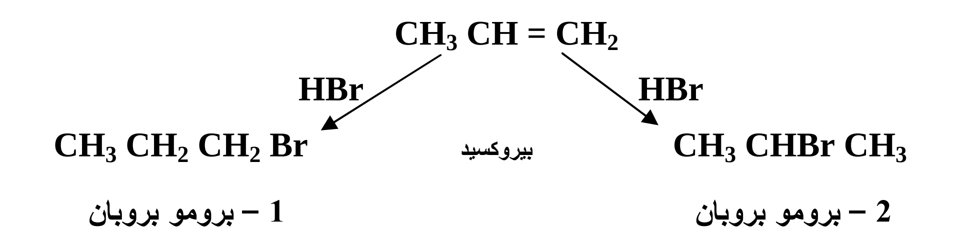
ويتفاعل البروم بنفس الطريقة ولكــن بمعــدل أقــل ، أمــا اليــود فغير فاعل .

2- إضافة هاليدات الهيدروجين للألكينات :

تــــــضاف الأحمــــــاض الهالوجينيــــــة أو هاليــــــدات الهيــدروجين (**HCl , HBr , HI**) إلــى الألكينــات لتعطــي هاليــدات ألكيل ، ويتبع التفاعل قاعدة مــاركينوكوف مــا عــدا إضــافة **HBr** فــي وجود البيروكسيدات .

$$CH_3\ CH = CH_2 + HI \longrightarrow CH_3\ CHI\ CH_3$$

$$(CH_3)_2C{=}CHCH_3 + HCl \xrightarrow{3} (CH_3)_2\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}\ ClCH_2\ CH_3$$



3– تفاعل الكحولات مع أحماض الهالوجين :

يعتبر تفاعل الكحولات مع أحماض الهالوجين من أهم الطرق لتحضير هاليدات الألكيل نظراً لتوافر الكحولات ، والتفاعل العام :

$$R - OH + HX \rightleftharpoons R - X + H_2O$$

كحول **هاليد الألكيل**

$$HX : HI\ ,\ HBr\ ,\ HCl / Zn\ Cl_2$$

ويتم التفاعل بتسخين المتفاعلات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز ، ويستخدم **HCl** في صيغته الغازية وبوجود كمية بسيطة من مسحوق كلوريد الخارصين اللامائي كما في المعادلات التالية :

$$CH_3\ CH_2\ OH + HI \longrightarrow CH_3\ CH_2\ I + H_2O$$

ايثانول **يودو إيثان**

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br + H_2O$$

1 – بيوتانول **1 – برومو بيوتان**

$$CH_3CH_2CH_2OH_2 + HCl/Zn\ Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + H_2O$$

1 – بروبانول **1 – كلورو بروبان**

$$(CH_3)_3\ COH + HCl \xrightarrow{25^{\circ}} (CH_3)_3\ CCl$$

فاعلية الأحماض الهالوجينية :

تجـــاه الكحـــولات : نجـــد أن فاعليتهـــا تكـــون بالترتيـــب التالي : HI > HBr > HCl أما HF فغير فاعل بوجه عام .

كمـــا أن نـــشاط أو فاعليـــة مجموعـــة الألكيـــل يعتمـــد علـــى نوعها فالمجموعة الثلثية أكثر فاعلية مـــن الثنائيـــة وهـــذه بـــدورها أكثـــر فاعلية من الأولية .

كمـــا يحـــدث فـــي بعـــض الأحيـــان – مـــا يـــسمي " إعـــادة ترتيـــب " فـــي النـــاتج ، حيـــث نجـــد أن ذرة الهـــالوجين لا تكـــون فـــي نفـــس الموقـــع التـــي كانـــت تحتلـــه مجموعـــة الهيدروكـــسيل في الكحول :

مثـــال :

$$(CH_3)_3C-OH + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2CH_3 + H_2O$$

2 – كلورو –2– ميثيل بيوتان

$\downarrow$ X

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2Cl$$

1 – كلورو –2 و 2 – ثنائي ميثيل بروبان

(لا يتكون)

أيضـــــــاً :

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\,CH - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \end{array} & \xrightarrow{HCl} & \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} - CH_2\,CH_3 \end{array}
\end{array}
$$

$$
\Big\downarrow X
$$

$$
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\,CH_3 \end{array} \quad \text{(لا يتكون)}
$$

4- من تفاعل هاليدات الفوسفور مع الكحولات :

يستخدم ثالث أو خامس هاليدات الفوسفور مع الكحولات الأولية أو الثنائية لتعطي هاليدات الألكيل المقابلة :

$$3\,CH_3\,CH_2\,OH + PX_3 \longrightarrow 3\,CH_3\,CH_2\,X + H_3\,PO_3$$

$$CH_3\,CH_2\,OH + PX_5 \longrightarrow CH_3\,CH_2\,X + POX_3 + HX$$

$$PX_3 = PCl_3\,,\,PBr_3\,,\,PI_3 \quad ، \quad PX_5 = PCl_5\,,\,PBr_5\,,\,PI_5$$

$$CH_3\,CH_2\,OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3\,CH_2\,Cl + POCl_3 + H_2O$$

كلورو إيثان

$$3\,CH_3\,CH_2\,OH + PBr_3 \longrightarrow 3\,CH_3\,CH_2\,Br + H_3\,PO_3$$

برومو إيثان

وعادة ما يحضر ثالث بروميد وثالث يوديد الفوسفور عند وقت الحاجة وذلك بإضافة البروم أو اليود إلى الفوسفور الأحمر قبل إجراء التفاعل مباشرة .

$$2\,P + 3\,Br_2 \longrightarrow 2\,PBr_3$$

5- من تفاعل الكحولات مع كلوريد الثيونيل :

يمكن تحضير كلوريدات الألكيل بطريقة سهلة وذلك بتفاعل الكحولات مع كلوريد الثيونيل حيث تكون النواتج الجانبية غازات يمكن التخلص منها بسهولة :

$$R - OH + SOCl_2 \longrightarrow R - Cl + HCl_{(g)} + CO_{2\,(g)}$$

$$CH_3\,CH_2\,OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3\,CH_2\,Cl + HCl + SO_2$$

تحضير الهاليدات الثنائية المتقابلة :

(1) من الألدهيدات والكيتونات :

تحضر الهاليدات الثنائية المتقابلة بتفاعل خامس كلوريد (أو بروميد) الفوسفور مع الألدهيدات أو الكيتونات :

$$CH_3\,CHO + PCl_5 \longrightarrow CH_3 - \underset{Cl}{\overset{Cl}{C}} - H + POCl_3$$

اسيتالدهيد   1.1 ثنائي كلورو بروبان

$$CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3 - \underset{Cl}{\overset{Cl}{C}} - CH_3 + POCl_3$$

أسيتون   2.2 ثنائي كلورو بروبان

(2) من الألكاينات :

يضاف مولين من هاليدات الهيدروجين إلى الألكاينات بحسب قاعدة ماركينوكوف لتعطي هاليدات ثنائية متقابلة :

$$CH_3C \equiv CH + HBr \longrightarrow CH_3C(Br){=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3C(Br)_2CH_3$$

<u>تحضير الهاليدات الثنائية الجوارية :</u>

يحضر هذا النوع من الهاليدات الثنائية بطريقتين :

<u>(1) إضافة الهالوجينات إلى الألكينات :</u>

$$CH_3\,CH = CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3\,CH(Br) - CH_2(Br)$$

<u>(2) تفاعل الجليوكولات مع هاليدات الفوسفور أو هاليدات الهيدروجين :</u>

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2PBr_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2H_3\,PO_3$$

<u>الخواص الطبيعية لهاليدات الألكيل :</u>

تكون هاليدات الألكيل الأولى غازات ، والأفراد التالية سوائل حتى الكربون الثامنة عشر ، وما تعدى ذلك فمواد صلبة بيضاء ، ولا تذوب هاليدات الألكيل في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية .

وترتفع درجات غليانها بازدياد الوزن الجزيئي سواء أكان ذلك بسبب شق الألكيل أو الهالوجين فمثلاً عند تثبيت مجموعة الألكيل نجد أن درجات غليان هاليدات الألكيل تتبع الترتيب التالي :

$$RI > RBr > RCl > RF$$

وتتميز كلوريدات ألكيل بأنها أكثر ثباتاً من نظيراتها البروميدات واليوديدات ، والأخيرة أكثرها فاعلية .

وبعكس هاليدات الألكيل ، فإن هاليــدات ڤاينيــل وهاليــدات اريــل غير فاعلة تجاه النيوكليوفيلية بــسبب قــوة رابطــة كربــون – هــالوجين وتنافر إلكترونات Π مع النيوكليوفيلات المتفاعلــة – أمــا هاليــدات اليــل فأكثرها فاعلية .

أما الهاليدات الأروماتية فهي عبارة عن زيوت أو مــواد صــلبة لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية وهي أكثر كثافة من الماء وتزيد درجات غليانها وكثافتها مروراً من الفلور إلى اليــود : فلــوروبنزين 85° م وكلوروبنزين 32° م وبرومــوبنزين 56° م ويــودبنزين 188° م . وتستخدم الكثير من الهاليدات الأروماتية كمبيدات حشرية .

<u>الخــواص الكيميائيــة :</u>

هاليدات الألكيل مركبات شديدة الفاعلية ، يمكــن لهــا أن تتفاعــل بالاستبدال أو الحذف أو الاختزال ، كما يمكنها أن تتفاعل مع بعض الفلزات مثل المغنسيوم . ويرجع سبب الفاعلية الشديدة لهذه المركبات لوجود رابطــة كربون – هالوجين القطبية كما يلي :

$$\begin{matrix} R\searrow \\ R\rightarrow \\ R\nearrow \end{matrix} C \longrightarrow X \qquad \begin{matrix} R\searrow \\ R\nearrow \end{matrix} CH \longrightarrow X \qquad R \rightarrow CH_2 \rightarrow X$$

$$\overset{\delta^+}{CH_3\,CH_2}\,.\rightarrow \overset{\delta^-}{Cl}$$

وبناءاً على اختلاف السالبية الكهربية لذرتي الكربــون والهــالوجين تنشأ شحنة جزئية موجبة على ذرة الكربون وشحنة جزئيــة ســالبة علــى ذرة الهالوجين ، مما يجعل ذرة الكربون القطبية مهيأة للتفاعل مع الكواشــف النيو كليوفيلية .

فيحل النيوكليوفيلي محل ذرة الهالوجين التي تغادر بدورها على هيئة أيون سالب كما يلي :

$$R - X + Nu^- \longrightarrow R - Nu + X^-$$

ناتج إبدال　　　　نيوكليوفيل　　هاليد ألكيل

ويسمى التفاعل استبدال نيو كليوفيلي . وتقل فاعلية هاليدات الألكيل من اليوديدات إلى الكلوريدات كما يلي : **RI > R Br > R Cl** .

<u>الفاعليـــة :</u>

كما تقل الفاعلية بازدياد الوزن الجزيئي لشق الألكيل ، وتزداد الفاعلية بانتقالنا من الهاليدات الأولية إلى الثنائية ثم الثلثية . أما الهاليدات الأروماتية فتتميز بفاعليتها المنخفضة وذلك بسبب قوة الرابطة بين ذرتي الهالوجين والكربون التي تبدو وكأنها رابطة مزدوجة :

$$C_6H_5-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \qquad \overset{\ominus}{C_6H_5}=Cl^{\oplus}$$

$$CH_2 = CH - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} : \longleftrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2 - CH = \overset{\oplus}{Cl}$$

ويرجع انخفاض الهاليدات الأروماتية ذات الكثافة الالكترونية العالية إلى التنافر الذي يحصل بينها وبين الكواشف النيوكليوفيلية ، لذا نجد الهاليدات الأروماتية لا تتفاعل مع بعض النيوكليوفيلات مثل : **NaOH** أو **$NaOCH_3$** أو **NaCN** أو **NH_3** . كما يحدث لهاليدات الألكيل ، عند ظروف تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية العادية .

تفاعلات الاستبدال لهاليدات الألكيل :

(1) التحـــــلل :

تتحلل هاليـــدات الألكيـــل مائيـــاً وذلـــك بالتفاعـــل مـــع محاليـــل هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم المائية الخفيفة عند درجة حرارة معتدلة لتزال ذرة الهالوجين وتحل محلها مجموعة الهيدروكسيل وتعطي الكحـــولات المقابلة كما يلي :

$$R - X + H_2O \xrightarrow{OH^{-}} R - HO + HX$$

$$CH_3\ CH_2 - I \longrightarrow CH_3\ CH_2\ OH + HI$$

$$C_6H_5 - CH_2\ Cl + NaOH \quad C_6H_5 - CH_2\ OH + HCl$$

والتفاعل المذكور عبارة عن تفاعل اســـتبدال نيوكليـــوفيلي ثنـــائي الجزيئية ويرمز إليه بـــ S_N2 . وتميؤ هاليدات الألكيل فـــي ســـهولته يتبـــع الترتيب التالي : ثلثي > ثنائي > أولي .

ويعتبر تميؤ هاليدات الألكيل محدود الفاعلية كون هاليدات الألكيـــل ذاتها عادة ما تحضر من الكحولات المتوافرة . أما الهاليدات الثنائية المتقابلة فتتحلل لتعطي الدهيدات أو كيتونات على التوالي كما يلي :

$$CH_3\ CH\ Cl_2 \xrightarrow{2KOH\ \text{مائي}} CH_3\ CH\ (OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3\ CHO$$

اسيتا لدهيد

$$CH_3CBr_2CH_3 \xrightarrow{2KOH\ \text{مائي}} CH_3C(OH)_2CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3\ \overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CH_3$$

أسيتون

ولا تتميأ الهاليدات الاروماتية إلا عند درجات حرارة مرتفعة وضغط عال كما يلي :

$$C_6H_5Cl + 2NaOH \xrightarrow[\text{ضغط جوي } 283]{350^{\circ}} C_6H_5ONa \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH$$

كلورو بنزين ← فينول

وعند وجود مجموعات ساحبة للالكترونات مثل مجموعة نيترو في مواقع اورثو اوبارا لذرة الهالوجين فإن ذلك يسهل من عملية التميؤ وتخفيض درجات الحرارة المطلوبة كما يتضح من التفاعلات التالية :

$$C_6H_4(NO_2)Cl + 2NaHCO_3 \text{ مائي } \xrightarrow{130^{\circ}} C_6H_4(NO_2)OH$$

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NaHCO_3 \text{ (مائي) } \xrightarrow{100^{\circ}} C_6H_3(NO_2)_2OH$$

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2NaHCO_3 \text{ (مائي) } \xrightarrow{35^{\circ}} C_6H_2(NO_2)_3OH$$

(2) التفاعل مع الكوكسيد الصوديوم :

تتفاعل هاليدات الألكيل مع الكوكسيد الصوديوم والذي يحضر من إضافة الصوديوم إلى الكحول ، لتعطي ايثرات ويعرف هذا بتفاعل وليمسون وهو كما يلي :

$$R - OH + Na \longrightarrow RONa + \frac{1}{2} H_2$$

الكوكسيد الصوديوم

$$2CH_3\,CH_2\,OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3\,CH_2\,ONa + H_2$$

ايثوكسيد الصوديوم

$$2CH_3\,CH_2\,ONa + CH_3\,Br \longrightarrow CH_3\,CH_2{-}O{-}CH_3 + NaBr$$

ايثيل ميثيل أيثر

أما الفينولات فتحول بواسطة هيدروكسيد الصوديوم المائي إلى فينوكسيد الصوديوم ثم تتفاعل مع الهاليدات :

$$C_6H_5OH + NaOH \xrightarrow[\text{مائي}]{} C_6H_5ONa + CH_3\,Br \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}CH_3$$

فينول   **فينوكسيد الصوديوم**   **ميثيل فينيل أيثر**

(3) التفاعل مع النشادر والأمينات :

تتفاعل هاليدات الألكيل مع محلول النشادر الكحولي لتعطي أمينات أولية كناتج رئيسي :

$$R - X + NH_3 \xrightarrow{\text{حرارة}} R - NH_2 + HX$$

أمين

$$CH_3\,CH_2\,Br + NH_3 \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3\,CH_2\,NH_2 + HBr$$

ايثيل أمين

وهناك احتمال تكون مخلوط من النواتج ، نتيجة تفاعل الأمين الأولي الذي تكون في المرحلة الأولى مع المزيد من هاليد ألكيل لتعطي أمينات ثنائية وثلاثية وأملاح أمونيوم الرباعية كما يتضح مما يلي :

$$CH_3\,CH_2\,NH_2 \xrightarrow{CH_3\,CH_2\,Br} (\,CH_3\,CH_2\,)_2\,NH \xrightarrow{CH_3\,CH_2\,Br}$$

أمين ثنائي

$$(\,CH_3\,CH_2\,)_4\,\overset{+}{N}\,Br^- \xleftarrow{CH_3\,CH_2\,Br} (\,CH_3\,CH_2\,)_3\,N$$

ملح امونيوم رباعي   **أمين ثلاثي**

(4) التفاعل مع سيانيد الصوديوم :

تتفاعل هاليدات الألكيل مع محلول مائي أو كحولي لسيانيد الصوديوم لتعطي سيانيدات ألكيل أو نيتريلات كما يلي :

$$R - X + NaCN \xrightarrow{\text{حرارة}} R - CN + NaX$$

$$CH_3\,CH_2\,Br + NaCN \longrightarrow CH_3\,CH_2\,CN + NaBr$$

سيانيد ايثيل

والنتيريلات مواد ذات قيمة صناعية كبيرة حيث تتحلل مائياً لتعطي أحماضاً كربوكسيلية أو تختزل لتعطي أمينات أولية بمردودات جيدة كما يلي :

$$CH_3\,.\,CH_2CN \xrightarrow[\text{حرارة}]{H^+,\,H_2O} CH_3\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

$$CH_3\,.\,CH_2CN \xrightarrow{H_2} CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2$$

(5) التفاعل مع الكبريتيدات :

يمكـــن تحـــضير الثيـــولات أو المركبتانـــات وكـــذلك كبريتيـــدات الألكيـــل الثنائيـــة . بتفاعـــل هاليـــدات الألكيـــل مـــع محلـــول كحـــولي لهيدروكبريتيـــد البوتاســـيوم (**KSH**) وكبريتيـــد البوتاسيوم (K_2S) على التوالي :

$$CH_3CH_2SH \xrightarrow{KHS} CH_3CH_2I \xrightarrow[\text{حرارة}]{K_2S} CH_3CH_2-S-CH_2CH_3$$

إيثان ثايول   **كبريتيد ثنائي ايثيل**

(6) التفاعل مع الاسيتليدات :

تتفاعـــل هاليـــدات الألكيـــل مـــع اســـتيليدات الـــصوديوم لتعطي ألكاينات أكبر :

$$CH_3\,Br + NaC\equiv CCH_3 \longrightarrow CH_3\,C\equiv CCH_3 + NaBr$$

2 – بيوتاين

تفاعلات الحذف :

تشمل تفاعلات الحذف على إزالـــة جزئـــي (**XY**) مـــن ذرتـــين متجاورتين وتكوين عوضاً عن ذلك رابطةمزدوجة .

التفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي :

تتفاعل هاليدات الألكيـــل عنـــد تـــسخينها مـــع محلـــول كحـــولي لهيدروكسيد البوتاسيوم لتعطي الألكينات المقابلة . ويشمل التفاعـــل انتـــزاع عناصر (**HX**) كما يلي :

$$CH_3\,CH_2\,Br + KOH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + KBr + H_2O$$

كحولي　　　　　الايثين

$$CH_3CHBrCH_3 + KOH \longrightarrow CH_3CH = CH_2 + KBr + H_2O$$

كحولي　　　　　البروبين

وفي حالة إمكانية تكون أكثر من ألكين واحد ، فإن الناتج الرئيسي يكون الألكين الأكثر تفرعاً كما يلي :

$$\underset{\underset{Br}{|}}{CH_3CHCH_2CH_3} \xrightarrow{KOH\text{ كحولي}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

2 – بيوتين (%80)　　　　　1 – بيوتين (%20)

الاختــــــزال :

تختزل هاليدات الألكيل كيميائياً أو حفزياً باستخدام طائفة من الكواشف المختزلة مثل **LiAlH4** أو هيدروجين في وجود النيكل لتعطي ألكانات كما يلي :

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,I + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3\,CH_2\,CH_3$$

بروبان

$$4\,CH_3CH_2Br + LiAlH_4 \longrightarrow 4CH_3CH_3 + LiBr + AlBr_3$$

التفاعل مع المغيسيوم :

تتفاعل هاليدات الألكيل مع المغنسيوم في الايثر الجاف لتعطي مركبات تسمى مركبات جرينيارد كما يلي :

$$CH_3\,CH_2 - I + Mg \longrightarrow CH_3\,CH_2\,Mg\,I$$

(يوديد ايثيل مغنسيوم) مركب جرينيارد

ولمركبات جرينيارد استخدامات صناعية متعددة حيث تتفاعل مع الألدهيدات والكيتونات والاسترات والنيتريلات وغاز CO_2 حسبما سيأتي لاحقاً .

$$C_6H_5Cl + Mg \longrightarrow C_6H_5MgCl$$

كما تتفاعل هاليدات الأرين مع المغنسيوم بنفس الطريقة.

تفاعل فريدل كرافتس :

تستخدم هاليدات الألكيل لتتفاعل مع البنزين أو المركبات الارماتية الأخرى ، في وجود كلوريد الالومنيوم اللامائي لتعطي الكيلات بنزين كما يلي :

$$C_6H_6 + CH_3\,Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3$$

طولوين

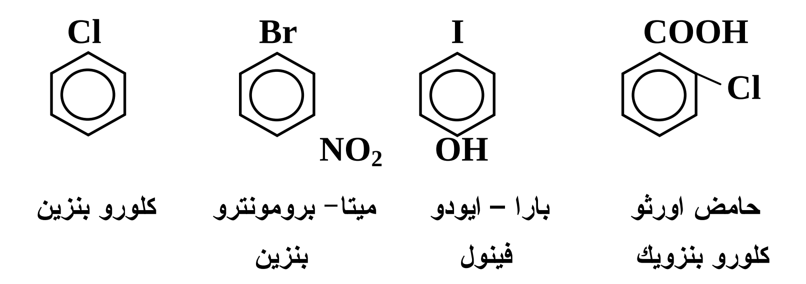
$$C_6H_6 + CH_3\,CH_2\,Br \xrightarrow{AlBr_3} C_6H_5CH_2\,CH_3$$

وإدخال مجموعة ألكيل إلى حلقة ارروماتية هو ما يطلق عليه بألكلة فريدل كرافتس .

ثانياً : هاليدات الأريل :

تركيب هاليدات الأريل :

تسمى المركبات المحتوية على هالوجين متصل مباشرة إلى حلقة اروماتية بهاليدات الأريل ، هذه المركبات لها الصيغة العامة **ArX, X = I, Br, Cl, F** أما **Ar** فيمكن أن تكون فينيل – ، فينيل معوض وحتى النفثيل . وفيما يلي بعض من هاليدات الأريل :



ويجب أن نلاحظ أنه لا يمكن عد أي مركب يحتوي على هالوجين وحلقة اروماتية من ضمن هاليدات الأريل ، فمثلاً كلوريد البنزيل يعد من المركبات التي تعامل على أساس هاليدات ألكيل وذلك لأن ذرة الكلور متصلة بكاربون اليفاتية وليست اروماتية وإنه ببساطة يعد هاليد ألكيل معوض .

ومن المعلوم أن التفاعل المميز لهاليدات الألكيل هو تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي ، إلا أننا سنجد أن مركبات هاليدات الأريل غير فعالة نسبياً تجاه هذا النوع من التفاعل ، إلا في حالة وجود بعض المجاميع على الحلقة الاروماتية التي ستزيد من فعاليتها .

الخواص الفيزيائية :

لهاليدات الأريل خــواص فيزيائيــة مــشابهة لهاليــدات الألكيــل ، إلا إذا احتــوت علــى مجــاميع وظيفيــة خاصــة تــؤثر فــي خواصــها الفيزيائية ، فمــثلاً هاليــدات الأريــل تــذوب فــي المــذيبات العــضوية ولكن لا تــذوب فــي المــاء ، وأن لهــا درجــات غليــان متقاربــة مــع هاليدات الألكيل .

فمثلاً كلورو بنزين له درجة غليان مقاربة جداً لدرجة غليان كلوريد الهكسيل العادي ، إلا أن درجات انصهار وغليان المتماثلات اورثو – وميتا – بارا لثنائي هالوبنزين قد تختلف

ويرجع سبب ذلك إلى المجال البلوري للجزيئــة ، فللمتماثــل بــارا تركيب أكثر انتظاماً من المتماثلين أورثو وميتا ولذلك فإنه سيحتاج إلى طاقة أعلى من الاثنين لكي ينصهر .

تحضير مركبات هاليدات الأريل :

هلجنة المركبات الاروماتية :

من الممكن كلورة أو برومة المركبات الأروماتية من خلال تفاعلهــا مع الكلور أو البروم بوجود عامل مساعد وغالباً يستخدم الحديد لهذا الغرض وكما في المعادلة العامة التالية :

$$ArH + X_2 \longrightarrow ArX + HX$$

$X_2 = Cl_2, Br_2$

حامض لويس = $FeCl_3, AlCl_3, Tl(OAc)_3,$

ويعتقـــد أن العامـــل المـــساعد فـــي هـــذا التفاعـــل لـــيس عنـــصر الحديـــد لكنـــه الكميـــات القليلـــة المتكونـــة مـــن كلوريـــد أو بروميد الحديديك ، وعلى هذا الأســـاس فلقـــد وجـــد أنـــه يمكـــن إجـــراء الهلجنة باستخدام حوامض لويس وكمثـــال كلوريـــد أو بروميـــد الحديـــديك أو كلوريد الالومنيوم .

أمـــا بالنـــسبة للمركبـــات الأروماتيـــة النـــشطة تجـــاه تفـــاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي مثل الفينولات أو الأمينـــات فإنـــه وجـــد أنه من الممكن هلجنتها وبدون الحاجة إلى أي عامل مساعد .

والحقيقة أن مثل هذه التفـــاعلات يمكـــن إجراؤهـــا مـــع محلـــول مخفف للكلور أو البروم في الماء وحتـــى أنـــه لا يمكـــن إيقـــاف التفاعـــل مع الأمينات ما لم تستبدل جميع ذرات الهيـــدروجين الواقعـــة فـــي مواقـــع اورثو وبارا بالنسبة لمجموعة الأمينو .

إلا أنـــه يمكـــن إيقـــاف التفاعـــل مـــع الفينـــولات بعـــد اســـتبدال الهيدروجين في الموقع بـــارا . أمـــا بالنـــسبة للفلـــور واليـــود فـــإن الأول فعال جـــداً أمـــا الأخيـــر فإنـــه قليـــل الفعاليـــة . بالنـــسبة للفلـــورة فقـــد استخدم $\mathbf{ClO_3F}$ كعامل لفلورة الفينولات مـــن خـــلال التفاعـــل الموضـــح في المعادلة التالية :

<u>**تحضير يوديدات الأريل :**</u>

وجد أن إحدى أحـــسن الطـــرق المهمـــة لإدخـــال ذرة يـــود فـــي الحلقات الأروماتية تكمن في تفاعـــل أمـــلاح الـــديازونيوم الأريليـــة مـــع أيونات الأيوديد . ويعتقد أن الهجوم الحقيقي لا يحـــدث مـــن خـــلال أيـــون اليود السالب ($\mathbf{I^-}$) .

بل أن هذا الأيون سيتأكسد إلى اليود بأحد عوامل الأكسدة المتـــوفرة في محيط التفاعل (حمض النتروز أو أيون الديازونيوم) والذي سيتحول في المحلول الحاوي على I^- إلى I^-_3 ، ويعتقد أن هذا الأيون هو العامل المهاجم ، تم توقع ذلك من خلال استخلاص أملاح من النوع $ArN_2^+I^-_3$ والتي تتحـــول عند حفظها إلى **ArI** .

تحضيـــر فلوريـــدات الأريـــل :

$$ArN_2^+X^- \xrightarrow{HBF_4} ArN_2^+BF_4^- \xrightarrow{heat} ArF + BF_3 + N_2$$

يسمى تفاعل تحول أملاح الديازونيوم إلى فلـــورو أريـــل بتفاعـــل شيمان والذي يعد واحداً مـــن أحـــسن الطـــرق لإدخـــال ذرة فلـــور فـــي الحلقات اروماتية .

ويجرى التفاعل وبسهولة من خلال أملاح فلوروبورات والتي تحضر ببساطة بإجراء عملية الدستزة اعتيادياً ثم يضاف محلول مائي لواحـــد مـــن المركبات التالية :

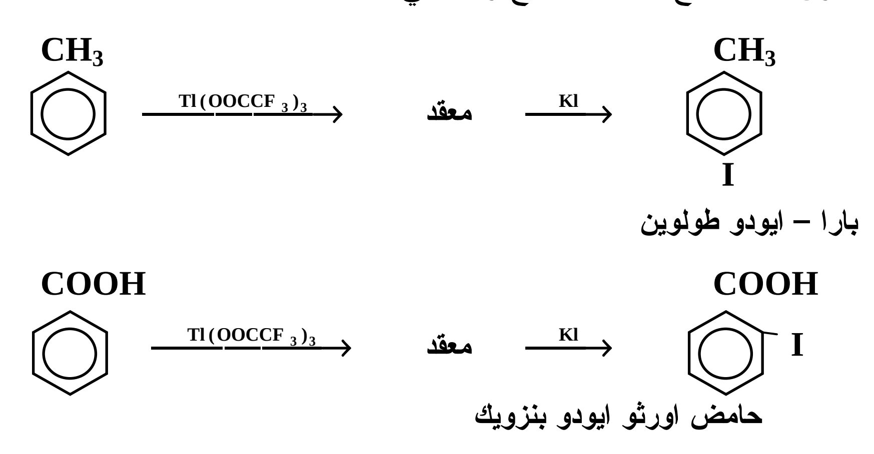
فلـــورو بـــورات الـــصوديوم ، فلـــورو بـــورات الامونيـــوم أو HBF_4 . سيتكون نتيجة لـــذلك راســـب جـــراء تكـــون الملـــح والـــذي يمكن عزله وتجفيفه بعد ذلك يكمل التفاعـــل مـــن خـــلال تـــسخين الملـــح في الحالة الجافة .

باستخدام مركبات أريل ثاليوم :

من الممكن تحضير يوديدات الأريـــل فقـــط مـــن خـــلال معاملـــة مركبات أريل ثـــاليوم مـــع يوديـــد البوتاســـيوم أو أي يوديـــد . وتوضـــح

الأمثلة التالية كيف أن استخدام هذه العوامل سيؤدي إلـــى توجيــه الايودنـــة إلى مواقع خاصة ، وتعد هذه الميزة من إحدى الميزات المهمـــة لاســـتخدام هذه المركبات وكما يلي :

تحدث الثاليلة عند موقع بارا بالنسبة لمجـــاميع $H_3CO-, Cl-, R-$ ، ويرجـــع ذلـــك إلـــى الحجـــم الكبيـــر للالكتروفيـــل ، ثلاثـــي فلـــورو اســـيتات الثـــاليوم ، بينمـــا تحـــدث عنـــد موقـــع اورثـــو بالنـــسبة لمجاميع $–CH_2OCH_3, - COOCH_3, - COOH$ ويرجع ذلك إلى تفـضيل تكون المعقد مع هذه المجاميع وكما في الأمثلة التالية :



<u>تفاعلات هاليدات الأريل :</u>

ولقد وجد إن هاليدات الأريل هي أقل فعالية من هاليدات الألكيل تجاه تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي ، وأن فعاليتها تزداد كلما ازدادت المجـــاميع الساحبة للالكترونات في مواقع أورثو وبارا – بالنسبة للهالوجين .

وعلى هذا الأساس يجب قبل البدء بدراسة تفاعلات هاليدات الأريـــل تجاه العوامل العديدة والخاصة بوجود الهالوجين التطرق إلى تراكيب هاليدات الأريل ومقارنتها مع مثيلاتها غير الفعالة هاليدات الفاينيل .

الفعالية الضعيفة لهاليدات الأريل والفاينيل :

وللكشف عن هاليـــدات الألكيـــل فأنـــه يكـــشف عـــن الهـــالوجين من خلال ترسيبه بوجود أيـــون الفـــضة علـــى شـــكل هاليـــدات الفـــضة غير الذائب وهذا يتم عن طريق غليان هاليد الألكيل مـــع محلـــول نتـــرات الفضة الكحولي .

وأنه يمكن في بعض الأحيان تصنيف هاليـــد البروميـــد علـــى أنـــه ثالثي ، أليلي ، أو بنزيلي وذلك لأن هذه الأنواع تعطـــي الراســـب بـــصورة مباشرة ، أما البروميدات الأولية والثانوية فإنها تحتاج عادة إلى فترة زمنيـــة أطول لتكوين الراسب .

أما هاليدات الأريل فإنه وجد أنها لا تعطي أي راسب عند معاملتهـــا مع محلول نترات الفضة الكحولي حتى ولو غليت لعدة أيام ، ولقد وجد كذلك أن هاليدات الأريل . وهاليدات الفاينيل الاعتياديتين لا يتفاعلان مع أي مـــن الكواشف النيوكليوفيلية التي يمكن وبسهولة لهاليدات الألكيل معاناتها لتكوين مركبات عضوية مختلفة مهمة .

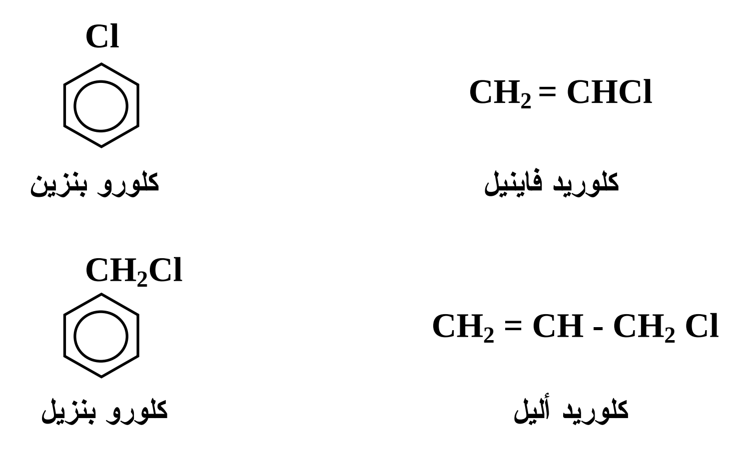
وعلى هذا الأساس يمكن القول أن هاليدات الأريل وهاليدات الفاينيل غير فعالة تجاه العوامل النيوكليوفيلية ، إلا أنه يجب التوقف عند هـــذا الحـــد لكي نستطلع سبب عدم الفعالية وللإجابة عن ذلك فإنه من الواجـــب دراســـة تركيب هذه الهاليدات ومقارنتها مع تركيب هاليدات الألكيل .

تركيب هاليدات الأريل والفاينيل :

من الملاحظ أن تراكيـــب هاليـــدات الأريـــل والفاينيـــل يـــشتركان في أن ذرة الهالوجين في كلا المركبين تتصل بمركز غير مشبع (sp^2) وفي

هذا يختلفان عن هاليدات الألكيل التي تتصل فيها ذرة الهالوجين إلى مركز مشبع (sp^3) .

فمثلاً في كلورو بنزين وكلوريد فاينيل يتضح أن ذرة الكلور متصلة إلى ذرة كربون ثلاثية (sp^2) بينما كلوريد البنزيل وكلوريد الأليل فإن ذرات الكلور تتصل بذرات كاربون هرمية رباعية (sp^2) . كما يلي :



ويرجع سبب قلة فعالية هاليدات الأريل والفاينيل تجاه تفاعلات الإزاحة النيوكليوفيلية إلى عاملين مختلفين أولهما عدم تمركز الالكترونات أي انتشارها من خلال ظاهرة الرنين والثاني الاختلاف في طاقات الرابطة **σ** بسبب اختلاف تهجين ذرة الكاربون .

ولنعد إلى التراكيب ثانية فإننا يمكننا ملاحظة أن الكلورو بنزين هو ليس هجيناً لتركيبي كيكولي المعروفين (1 و 2) فقط بل أنه هجين أيضاً لثلاثة تراكيب (3 ، 4 ، 5) فيهما تكون ذرة الكلور حاملة لشحنة موجبة ومرتبطة إلى ذرة الكاربون برابطة مزدوجة وإنه توجد شحنات سالبة في مواقع اورثو وبارا – بالنسبة للهالوجين وكما يلي :

: Cl :　　: Cl :　　⊕ Cl :　　⊕ Cl :　　⊕ Cl :

1　　2　　3　　4　　5

كذلك فإن لكلوريد فاينيل تركيبين هجينين أولهمـا الاعتيـادي (6) والآخر فيه تكون ذرة الكلور حاملة لشحنة موجبة ومرتبطة بذرة الكـاربون برابطة مزدوجة وأن ذرة الكاربون رقم 2 حاملة لشحنة سالبة (7) ، هـذا التركيب يشبه في خواصه التراكيب الهجينية للكلورو بنزين (3 ، 4 ، 5) .

H : C :: C : Cl :　　　H : C : C :: Cl :

6　　　7

وهذه التراكيب الهجينية مثل 3 ، 4 ، 5 ، 7 توضح أن ذرة الكلـور مرتبطة بذرة الكاربون برابطة تنشأ من مـساهمة لأكثـر مـن زوج مـن الالكترونات ، يعني أنها أقوى من أن تكون رابطة منفردة نقية .

ويعني أن هذه التراكيب مـستقرة بـالرنين وأن هـذا النـوع مـن الاستقرارية سيزيد طاقة التنشيط لتفاعل الإزاحة وبالتالي يبطـئ التفاعـل ، وعليه فأن تفاعل مثل هذه المركبات بتفاعلات تتضمن إزاحة ذرة هـالوجين سيكون أبطأ من تفاعلات هاليدات الألكيل مثل كلوريد البنزيل مثلاً والذي لا يمكن فيه كتابة تراكيب هجينية عدا تلك الخاصة بتراكيب كيكولي (8،9) .

CH_2Cl　　CH_2Cl

8 9

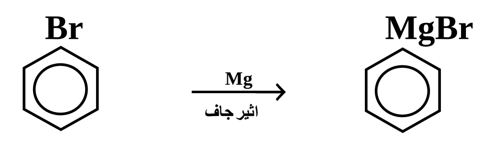
والتعليل الآخر لقلة الفعالية يمكن أن يرجـع إلـى الاخـتلاف فـي نوع ذرات الكاربون المتصل بها الهالوجين . ففي هاليـدات الألكيـل مثـل كلوريد البنزيل وكلوريد الأليل فأن ذرة الكاربون الحاملة للهـالوجين تتـشأ من مدارات sp^3 المهجنة .

بينما في كلورو بنزين وكلوريد الفاينيل فهي ناشئة عن مدارات sp^2 المهجنة وبالتالي فهي أقصر وأقوى وعليه فإنها تحتاج إلى ظروف أكثر قوة لكي تتفاعل بالمقارنة مع هاليدات الألكيل .

من الأدلة التي تؤيد صحة التوقعات المسببة لقلة الفعالية هي طـول الرابطة فلقد وجد بأن طول رابطة **C – Cl** في كلوريد الفاينيل وكلورو بنزين هي 1.69 أ مقارنة بطول رابطة **C – Cl** في العديد من كلوريدات الألكيل والتي تتراوح بين 1.77 – 1.80 أ بالمثل فإن رابطة **C – Br** في برومـو بنزين وبروميد فاينيل هي 1.86 أ مقارنة بطول رابطة **C – Br** في العديـد من بروميدات الألكيل والتي تتراوح بين 1.91 – 1.92 أ .

<u>تكوين كواشف چرينيارد :</u>

من الممكن تحضير كواشف چرينيارد من بروميـدات أو يوديـدات الأريل مع فلز المغنيسيوم وكما في المعادلة التالية . أما بالنـسبة لمـشتقات الكلور فإنها تحتاج إلى ظروف خاصة كونها غير فعالة نسبياً ما لم تضف مع هاليدات أكثر فعالية .



بروميد فينيل مغنيسيوم

وعادة يستخدم لهذا الغرض **2,1** – ثنائي بروموايثان ، والذي لا يؤثر في التفاعل من خلال تحوله إلى الإيثان وتوليد سطح فعال للمغنسيوم الـــذي يتفاعل مع كلوريدات الأريل . علماً أن لتحضير كواشــف كرينيـــارد مـــن هاليدات الأريل أو أي هاليدات فإنه يجب إجراء التفاعل في ظـــروف جافـــة وخالية من ثاني أوكسيد الكاربون .

وبالنسبة لتحضير هاليدات أريل مغنسيوم فإنه يجب الحذر من وجود بعض المجاميع والتي لا يمكن تحضير الكاشف في وجودها . فمثلاً وجـــود المجاميع التاليـــة $\mathbf{NH_2, OH, COOH}$ و $\mathbf{SO_3H}$ القابلـــة علـــى إعطـــاء بروتون سيحلل كاشف چرينيارد .

كذلك فإن وجـــود مجموعـــة كاربونيـــل (ألدهيـــد أو كيتـــون ، أو استر) أو وجـــود مجموعـــة **CN** ســـيحدث إضـــافات ضـــمن الجزيئـــات وبالتالي لا يتكون كاشف چرينيارد ، أما وجـــود مجموعـــة $\mathbf{NO_2}$ فـــسيؤكد كاشف چرينيارد .

التعويض النيوكليوفيلي الأروماتي :

الإزاحة ثنائية الجزيئة :

علمنا مما سبق أن هاليدات الأريل هي قليلة الفعالية مقارنة بهاليدات الألكيل تجاه العوامل النيوكليوفيليـــة مثـــل $\mathbf{\bar{O}H , \bar{O}R , \ddot{N}H_3 , \bar{C}N}$ وأن هذه الفعالية تـــزداد تـــدريجياً بازديـــاد المجـــاميع الـــساحبة للالكترونـــات في مواقع أورثو – وبـــارا – بالنـــسبة لـــذرة الهـــالوجين وكمـــا توضـــح المعادلات التالية :

$$\text{Chlorobenzene} \xrightarrow[\text{350° م، 4500 لبرة / ضغط جو}]{\%8-6\ NaOH,\ 350^\circ,\ 4500\ lb/in.^2} \text{Phenol}$$

كلورو بنزين → فينول

$$p\text{-}ClC_6H_4NO_2 \xrightarrow{\%15\ NaOH,\ 160^\circ} p\text{-}HOC_6H_4NO_2$$

بارا – كلورو نترو بنزين → بارا – نترو فينول

$$2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3Cl \xrightarrow[\text{في الماء / 130° م}]{\text{محلول } Na_2CO_3,\ 130^\circ} 2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3OH$$

2، 4 – ثنائي نترو كلورو بنزين → 2، 4 – ثنائي نترو فينول

$$2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2Cl \xrightarrow{\text{ماء ساخن}} 2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2OH$$

2، 4، 6– ثلاثي نترو كلورو بنزين → 2، 4، 6– ثلاثي نترو فينول

ويلاحظ من المعادلات المذكورة أن الكلورو بنـزين يحتـاج إلـى ظروف قاسية جداً لكي تزاح ذرة هالوجينة ، بينما في 2 ، 4 ، 6 – ثلاثـي نتروبنزين فإنه من الممكن استبدال ذرة الهالوجين باستخدام قاعدة ضعيفة جداً وهي الماء .

كذلك فإنه يمكن إجراء تفــاعلات اســتبدالية بعوامــل نيوكليوفيليــة أخرى غير OH^- وفيها ظهر أيــضاً أن المجــاميع الــساحبة للالكترونـــات في المواقع المذكورة تزيد من ســهولة التفاعــل فمــثلاً يتفاعــل الكلــورو أو البروموبنزين مع الأمونيا تحــت ظــروف قاســية جــداً المعادلــة (أ) ، بينما وجود مجاميع نترو في مواقع اورثو وبــارا يجعــل التفاعــل أكثــر سهولة معادلتي (ب) و (د) .

(أ) كلورو بنزين (Cl) $\xrightarrow{NH_3, Cu_2O, 200, 900\ lb\ in.^2}$ أنيلين (NH_2)

(ب) 1-كلورو-2,4-ثنائي نيترو بنزين (Cl, NO_2, NO_2) $\xrightarrow{NH_3, 170^o}$ (NH_2, NO_2, NO_2)

(د) (O_2N, Cl, NO_2, NO_2) $\xrightarrow{NaOCH_3, 20^o}$ (O_2N, OCH_3, NO_2, NO_2)

وبصورة عامة يمكن القول أن جميع المجاميع الساحبة للإلكترونـــات مثــل $N^+(CH_3)$ **- CN, - SO₃H, - COOH, - CHO, - COR** لهــا تأثير مشابه لتأثير مجموعة النترو وأن وجود أي من هذه المجاميع في مواقع اورثو – وبارا – فسوف يزيد من سهولة التفاعل المذكور . ومن جهة أخرى فالمجاميع الدافعة للإلكترونات لها تأثير عكس ذلك أي أنها ستزيد من عــدم الفعالية (تقلل الفعالية) حسب قدرتها على أعطاء الإلكترونات .

" الأسئلـــــة "

1) أكتب أسماء المركبات التالية :

أ– $BrCH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ Br$. ب– $(CH_3)_3\ CH\ CH_2\ CH_2\ Cl$.

جـ - $CH_3\ CH(C_6H_5)\ CH_2\ CH_2\ Cl$ د- I

هـ - Cl, OH   و - Br, NO_2 ز - $Br-C_6H_4-CH_2\ Br$

ح - $CH_3\ CH\ (CH_3)\ CH\ Br\ CH_2\ C\ (CH_3)_3$ ط - $(CH_3)_3\ C\ -Cl$

ي - Br, Br, Br   ك - $Cl_3C\ -\ CHO$

2) ارسم الصيغ للمركبات التالية :

أ– 1 – كلورو – 2 – فينيل إيثان .

ب– 4 – كلورو – 4 – ميثيل – 2 – بنتين .

جـ– **2,1** – ثنائي برومو – 3 – كلورو بروبان .

د– اورثو ثنائي برومو بنزين .   هـ– كلوريد اليل .

و– بروميد الفاينيل .   ز– يوديد البنزيل .

3) اكتب الناتج (أو النواتج) واسمه عند تفاعل 1– برومو بيوتان مع الكواشف التالية :

أ– هيدروكسيد الصوديوم المائي .   ب– سيانيد الصوديوم .

جـ- حمض الكبريتيك المركز البارد .   د- غاز الأمونيا .
هـ- المغنسيوم / أيثر .   و- أنيلين .   ز- ايثوكسيد الصوديوم .

4) ما الكواشف العضوية وغير العضوية المطلوبة لتحويل 1- برومو بيوتان إلى :   أ- 1 - بيوتانول .   ب - نيتريل بنتان .
جـ- بيوتيل أمين .   د- بيوتيل ميثيل أيثر .

5) ارسم بناء المدارات الجزيئية لجزئ كلورو ميثان ، وضح نوعية تهجين كل مدار ، والزوايا في الجزئ .

6) وضح كيفية تحويل يودو إيثان إلى :
أ- بيوتان .   ب - ايثين .   جـ- ثنائي ايثيل أيثر .
د- ايثانول .   هـ- اسيتات الايثيل .

7) وضح طريقة إتمام التحويلات التالية :
أ- طولوين إلى كحول بنزيل .
ب - 2 - برومو بروبان إلى 1 - برومو بروبان .
جـ- ايثيل بنزين إلى **2,1** - ثنائي برمو - 1 فينيل إيثان .
د- كلورو إيثان إلى سيانو ايثان .
هـ- سايكلو هكسان إلى كلورو سايكلو هكسان .
و- بروباين إلى **2,2** - ثنائي يودو بروبان .
ز- فينول إلى انيزول (ميثيل فينيل أيثر) .

8) وضح طريقة تحويل يروميد ايثيل إلى :

أ- ايثيل بنزين .   ب - حمض البروبانويك .   جـ- اسيتات الايثيل .

9) أكمل التفاعلات التالية برسم النواتج وأكتب أسمائها :

a. $C_6H_5CH_2Br + NaOCH_2CH_3 \longrightarrow$

b. $HO-C_6H_4-CH_2OH + HBr \longrightarrow$

c. $CH_3CH_2Cl + CH_3C \equiv C-Na \longrightarrow$

d. $CH_3CH_2Br + CH_3NH_2 \longrightarrow$

e. $C_6H_5CHBrCH_3 + KOH$ كحولي $\longrightarrow$

f. $C_6H_{11}Br + H_2O \xrightarrow{OH}$

g. $CH_2 = CH - CH_3 + HBr \xrightarrow{\text{بيروكسيد}}$

h. $C_6H_5CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow$

i. $C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv}$

j. $CH_3CHClCH(CH_3)_2 + KOH$ كحولي $\longrightarrow$

k. $(CH_3)_2C = CHCH_3 + Cl_2 \xrightarrow{CCl_4}$

l. $HC \equiv CH + 2Cl_2 \longrightarrow$

10) وضح بالمعادلات كيف يمكنك مختبرياً تحويل البروموبنزين إلى كل من المركبات التالية ، مستخدماً أياً من العوامل الأليفاتية وغير العضوية شرط أن تذكرها وظروف التفاعل عند كل خطوة .

أ- بارا – برومو نترو بنزين .

ب- حامض بارا برومو بنزين سلفونيك .

جـ- بارا – برومو طولوين .　　　د- 2 – فينيل – 2 – بروبانول .

هـ- 2 ، 4 – ثنائي نتروفينول .　　　و- حامض البنزويك .

ز- أنيلين .　　　ح- كحول بنزيلي .

11) أعط تراكيب وأسماء المركبـات العـضوية الناتجـة مـن كـل مـن التفاعلات التالية :

أ- بروميد فنيل مغنيسيوم + هكسانون حلقي .

ب- بروميد بارا – برومو البنزيلي + أمونيا (ماء) .

جـ- بارا – برومو طولوين + مول واحـد مـن Br_2 بوجـود الـضوء أو الحرارة .

د- أورثو – برومو انيسول + $K^+N(C_2H_5)_2$ بوجود ثنائي ايثيل أمين .

هـ- بارا – كلورو طولوين + برمنكنات البوتاسيوم وتسخين .

12) اذكر أسماء وتراكيب المواد العضوية الناتجة من تفاعل 2 ، 4 – ثنائي نترو كلورو بنزين مع كل من المواد التالية . وضح ميكانيكية أحداها .

أ- ميثوكسيد الصوديوم والتسخين . ب- هيدرازين وحرارة .

ج- يوديد الصوديوم .

13) أعط لتراكيب الرنينية للأنيونات الكاربونات والتي تتكون مـن خـلال تفاعل هيدروكسيد الصوديوم وأورثو – كلورو طولوين .

14) وضح ميكانيكية كل من الملاحظات التالية :

أ- لا يتفاعل 2 ، 6 – ثنائي ميثيل كلورو بنزين مع أميد البوتاسيوم في الأمونيا السائلة .

ب- يعاني الفلورو بنزين الموسوم بالديوتيريوم فـي المـوقعين الثـاني والسادس من استبدال سريع للديوتيريوم بالهيدروجين عند معاملته مع أميد البوتاسيوم في الأمونيا السائلة إلا إنه لا يعطي الانيلين .

15) عند تفاعل أورثو – كلورو طولوين مع أميد البوتاسيوم فـي الأمونيـا السائلة فإنه يتكون خليط من أورثو – وميتا طولويدين ، ولم يتم ملاحظة

تكون أي من المتماثل بارا ، بينما التفاعل المماثل لبارا – كلورو طولوين أعطى خليطاً من الميتا – والبارا – طولويدين ولم يتم الاستدلال على تكون المتماثل أورثو – طولويدين إطلاقاً . أما تفاعل ميتا – كلورو طولوين مع نفس العامل فأنه يعطي المتماثلات الثلاثة للطولويدين وضح هذه الملاحظات بالمعادلات (ذاكراً جميع التراكيب الوسطية في كل تفاعل) . ومعللاً سبب هذه الملاحظات .

16) وضح بالمعادلات كيف يمكنك تحضير كل من المركبات التالية مبتدئاً من المواد المؤشرة اذكر جميع ما تحتاجه من عوامل أو ظروف لإجراء التفاعلات .

أ- حامض – بارا – فلورو بنزويك من البنزويك .

ب- ميتا – ثنائي برومو بنزين من البنزين .

ج- بارا – برومو أنيلين من البنزين .

د- بنزوات ميتا – نترو بنزيل من الطولوين .

17) اكتب الصيغة التركيبية للمركب الذي تعتقد بأن المواصفات التالية تنطبق عليه .

أ- مركب هاليد أريل يتفاعل مع يوديد الصوديوم في الأسيتون لكنه لا يتفاعل مع محلول نترات الفضة المائي .

ب- بروميد أريل لا يمكنه التفاعل من خلال ميكانيكية الإزاحة فالإضافة.

18) وضح بالخطوات العملية كيف يمكنك تحويل البنزين أو الطولوين إلى كل من المركبات التالية شرط أن تذكر ما تحتاجه من مواد كيميائية وظروف لإجراء هذه التفاعلات .

أ- 2 ، 4 – ثنائي نترو أنيلين . ب- حامض بارا – برومو بنزويك .
ج- بارا – نترو كلورو بنزين . د- 3 ، 4 – ثنائي برومو نتروبنزين .
هـ- ميتا – أيودو طولوين .

19) كيف يمكنك تعليل (بالمعادلات والميكانيكية) كل من الحقائق التالية .

أ- عند معاملة بارا – أيودو طولوين مع هيدروكسيد الصوديوم المذاب في الماء وعند درجة 340° م (تحت ظروف خاصة) فإنه يتكون خليط مما يلي :

51% بارا – كريسول + 49% – ميتا – كريسول ، بينما عند إجراء التفاعل عند 250° م فإن التفاعل يكون أبطأ ويعطي بارا – كريسول فقط .

ب- عند معاملة حامض أورثو كلورو بنزويك مع أميد الصوديوم / الأمونيا بوجود اسيتو نتريل **(CH_3CN)** فإنه يتكون 70% من **m-HOOC C_6H_4 CH_2CN** ومن 10 – 20% خليط متكون من حوامض أورثو – وميتا امينو – بنزويك وبنسبة 1 : 2 على التوالي .

الباب التاسع
الكحــولات والفينــولات

البـــاب التاســـع

الكحـــــولات والفينـــــولات

(أ) الكحـــــولات

الكحولات عبارة عن مركبات مشتقة من الألكانـــات باســتبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل ، كما يمكن اعتبارها مشتقات ألكيل للماء . ومجموعة الهيدروكسيل **(OH)** هي المجموعة النشطة أو الفاعلة أو الوظيفية للكحولات والصيغة العامة **R - OH** ومنها على سبيل المثال :

كحول ميثيل	كحول ايثيل
$CH_3 - OH$	$CH_3\ CH_2 - OH$

تقسيم الكحولات :

تنقسم الكحولات إلي :

1- كحولات أليفاتية .

2- كحولات أروماتية .

1- كحولات أليفاتية :

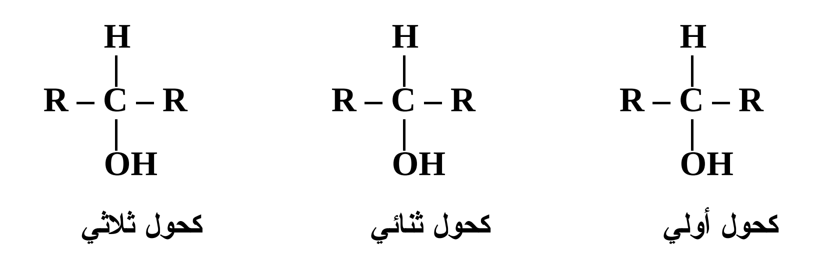
وبدورها تصنف الكحولات الأليفاتيـــة بحـــسب عـــدد مجموعـــات الهيدروكسيل التي تحتويها إلى ثلاثة أنواع وهي :

أ- كحولات أحادية الهيدروكسيل مثل كحول ميثيل .

ب- كحولات ثنائية الهيدروكسيل مثل جليكول ايثلين .

جـ- كحولات ثلثية أو عددية الهيدروكسيل مثل : الجليسرول .

كما تصنف الكحولات أولية وثنائية وثلثية :



كحول أولي **كحول ثنائي** **كحول ثلاثي**

وذلك اعتماداً على ارتباط مجموعة الهيدروكسيل بنوع ذرة الكربون سواء كانت أولية أو ثنائية أو ثلثية .

المدارات المهجنة في الكحولات :

نجد أن ذرتي الأكسجين والكربون في الكحول الميثيلي مهجنتان بطريقة كتيل Sp^3 . كما يوجد لدى ذرة الأكسجين مداران من نوع Sp^3 يحتوي كل منهما على زوج الكترونات غير مشارك في تكوين الروابط . وتتكون رابطة – كربون – أكسجين للكحول الميثيلي نتيجة امتزاج مدارين من نوع **Sp** لذرتي الكربون والأكسجين .

وتتكون رابطة **(OH)** من مدار Sp^3 للأكسجين ومدار **(S)** للهيدروجين وتكون قيمة الزاوية المحصورة 105° وهي أقل من الزاوية الهرمية في الميثان ويعود ذلك إلى تنافر زوجي الالكترونات غير المشاركة على ذرة الأكسجين .

تسمية الكحولات :

تستخدم الأسماء الشائعة لتسمية الكحولات البسيطة ، وفيما عدا ذلك تستخدم التسمية المنهجية للكحولات ذوات الأوزان الجزيئية العالية . وتشتق أسماء الكحولات من أسماء مجموعات الألكيل أو الشقوق مسبوقة بكلمة كحول .

مثـــــال :

كحول ميثيل	كحول ايثيل	كحول ايسوربوبيل
CH_3OH	$CH_3\ CH_2\ OH$	$CH_3\ CH(OH)\ CH_3$

أما التسمية المنهجيــة فنختــار أطــول سلــسلة كربونيــة متــصلة تحتـــوي علـــى مجموعـــة الهيدروكـــسيل ويـــضاف مقطـــع " ول " لاســـم الألكـــان المقابـــل وتـــرقم مجموعـــة الهيدروكـــسيل (وكـــذلك المجموعات أو الـــروابط المزدوجـــة الأخـــرى) بحيـــث يعطـــي الـــرقم الأصغر لمجموعـــة الهيدروكـــسيل ، وفـــي حالـــة وجـــود مجمـــوعتين أو ثلاث مجموعات هيدروكسيل فيطلق على المركب " ديـــول " و " تريـــول " على التوالي كما بالجدول التالي .

الخواص الطبيعية للكحولات :

نجد أن الكحولات الأولى مواد سائلة ، ثم بعد ذلـــك نجـــد يـــصبح ســـوائل زيتيـــة القـــوام ، وتتميـــز الكحـــولات بـــدرجات غليـــان عالية مقارنة بالألكانـــات والايثـــرات وهاليـــدات الألكيـــل المقارنـــة لهـــا في الأوزان الجزيئية ، فدرجة غليـــان الميثـــانول – مـــثلاً – هـــي 65° م بينما الإيثان غاز .

ويرجع ارتفـــاع درجـــات غليـــان الكحـــولات وكـــذلك الفينـــولات والأحمـــاض الكربوكـــسيلية إلـــى ظـــاهرة الرابطـــة الهيدروجينيـــة ، ففي الكحولات تتصل ذرة هيـــدروجين بجزيـــئ كحـــول بـــذرة أكـــسجين في جزئ كحول آخر .

التسمية الشائعة والمنهجية لبعض الكحولات

المركب	الاسم الشائع	الاسم المنهجي
$CH_3\ OH$	كحول ميثيل	ميثانول
$CH_3\ CH_2\ OH$	كحول ايثيل	ايثانول
$CH_3\ CH_2\ CH_2\ OH$	كحول بروبيل	1 – بروبانول
$CH_3\ CH(OH)\ CH_3$	كحول أيسو بروبيل	2 – بروبانول
$CH_3\ CH_2\ CH_2CH_2\ OH$	كحول بيوتيل	1 – بيوتانول
$CH_3\ CH_2\ CH\ CH_3$ (OH على CH)	كحول ث بيوتيل	2 – بيوتانول
$(CH_3)_3\ C - OH$	كحول ثا - بيوتيل	2 – ميثيل 2 – بروبانول
$(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ OH$	كحول أيسو بيوتيل	2 – ميثيل – 1 – بروبانول
$CH_2 = CH - CH_2\ OH$	كحول أليل	2 – بروبين – 1 – ول
OH	كحول سايكلو بنتايل	سايكلو بنتانول
OH Br Cl		2 – برومو – 4 – كلورو سايكلو هكسانون
$CH_2 - CH_2$ (OH OH)	جليكول ايثلين	2,1 – إيثان ديول
$CH_2 - CH\ \ CH_2$ (OH OH OH)	جليسرول	3,2,1 – بروبان تربول

$$CH_3\ CH_2 - CH = CH - \overset{OH}{\overset{|}{C}} - CH_3$$

3 – هكسين – 2 – ول

CH_2OH

كحول بنزيل

$CH_2 = CH - OH$

كحول فاينيل

OH

OH

ض - 2,1 – سايكلو هكسان ديول

وهذه الرابطة الهيدروجينية عبارة عن تجاذب اليكتروستاتيكي يؤدي إلى تجمع الجزيئات لتكون جزيئيات أكبر تحفظها سوياً . وترتفع نتيجة لذلك درجات الغليان ، وتزيد الحاجة إلى طاقة أكبر لكسر هذا التجمع الذي لا يوجد مثله في الهيدروكربونات أو الايثرات .

ولقدرتها على إنشاء روابط هيدروجينية مع الماء ، فإن الكحولات الأولية $C_4 - C_1$ تمتزج مع الماء بأية نسبة ، ويقل الامتزاج بعد ذلك بزيادة الوزن الجزيئي للكحول مثل كحول ديكابل $C_{10}H_{21}OH$ لأنه عند ذلك يشبه هيدروكربون لطول سلسلته الكربونية .

وتتفاعل الكحولات كقواعد عند تقبيلها بروتوناً من حمض قوي مثل حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك ، متحولة بذلك إلى أيون أوكسونيوم :

$$CH_3CH_2OH + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2\overset{\oplus}{O}H_2$$

قاعدة حمض أيون ايثيل اكسونيوم

كذلك تتفاعل الكحولات كأحماض عند تفاعلها مع فلز الصوديوم :

$$2\,CH_3CH_2OH + 2\,Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa + H_2$$

ايثوكسيد الصوديوم

وهذا الجدول يبين الخواص الطبيعية لبعض الكحولات كما يلي :

الكحول	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	الذائبة في الماء جرام /100 مل ماء
ميثانول	**-97**	**65**	∞
ايثانول	**-114**	**78**	∞
1 – بروبانول	**-126**	**97**	∞
2 – بروبانول	**-88**	**82**	∞
1 – بيوتانول	**-90**	**117**	**7.9**
2 – بيوتانول	**-114**	**99**	**12.5**
2 – ميثيل – 2 – بروبانول	**25**	**82**	∞
2 – ميثيل – 1 – بروبانول	**108**	**108**	**-108**
سايكلو بنتانول	**24**	**136**	**161**
سايكلو هكسانول		**140**	**-**
1 – بنتانول	**-78**	**138**	**2.4**
1 – هكسانول	**-52**	**156**	**0.6**
جليكول ايثلين	**-16**	**197**	∞
الجليسرول	**18**	**290**	∞

أمثلة على الكحولات :

الكحول المثيلي :

الكحول الميثيلي هو أول أفراد الكحولات . وسابقاً كان يحضر بواسطة التقطير الاتلافي للخشب وذلك بتسخينه عند درجة حرارة 250° م بمعزل عن الهواء ، أما في الوقت الحاضر فيحضر الكحول الميثيلي بكميات تجارية بتمرير البخار على الكوك المسخن عند درجة حرارة عالية لتعطي مخلوط من غازي الهيدروجين وأول أكسيد الكربون :

$$C + H_2O \text{ (بخار) } \xrightarrow{1300^\circ} CO + H_2$$

ثم يتم هدرجة أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة 300° م وضغط 300 جوي في وجود عامل حفاز (ZnO/CrO_3) ، حيــث تتكثــف أبخــرة الكحول إلى سائل درجة غليانه 65° م :

$$C \oplus \xrightarrow[H_2/300^\circ]{ZnO/CrO_3} CH_3\,OH$$

كما يحضر الكحول الميثيلي من الغاز الطبيعي حيث يمرر مخلــوط غازي الميثان والأكسجين (بنسبة 9 : 1) على النحاس المسخن عند ضغط عال ودرجة حرارة 250° م ليعطي الكحول الميثيلي :

$$2CH_4 + 2\,O_2 \xrightarrow[\Delta,P]{Cu} 2\,CH_3 - OH$$

والكحول الميثيلي سام جداً ، فابتلاع كمية بسيطة منــه (15 مــل) يؤدي إلى فقد البصر ، كما يؤدي إلى الوفاة إذا تضاعفت الكمية ، ويتــسمم الشخص إذا استنشق أبخرة الكحول أو تعرض جلده لفترات طويلة لها .

ويتأكسد الكحول الميثيلي في الجسم إلــى فورمالدهيــد ، وحمــض الفورميك اللذان يعملان على إتلاف شبكية العين . ومن ناحية أخرى يستخدم الميثانول كمذيب في الــدهان والــورنيش وكوقــود للــسيارات وصــناعة الفورمالدهيد وغير ذلك .

الكحــول الاثيلــي :

الكحول الايثيلي هو الكحول الموجود في المــشروبات المــسكرة ، ويحضر لهذا الغرض بتخمر السكريات والفواكه والحبوب وتعتبر صــناعته أقدم صناعة كيميائية ظهرت على وجه البسيطة ، ويجري التخمر بإضــافة الخميرة لمخلوط السكر والماء حيث تعمل الأنزيمات الموجودة في الخميــرة

بتحويل سكر بسيط مثل الجلوكوز إلى كحول ايثيل بنسبة تركيز بين 12 – 15 % وغاز CO_2 :

$$C_6 H_{12} O_6 \xrightarrow{\text{خميرة}} 2CH_3 CH_2 OH + 2CO_2$$

جلوكوز **كحول ايثيل**

وللكحول الايثيلي استخدامات صناعية هامة ومتنوعة ، وحتى لا يساء استخدامه فإنها تضاف إليه كميات ضئيلة من بعض المواد مثل الأسيتون أو الميثانول أو البنزين تجعله غير صالح للاستعمال الآدمي دون المساس بخواصه الطبيعية والكيميائية .

فمثلاً عند إضافة كميات بسيطة من الكحول الميثيلي إلى الكحول الايثيلي ، فإن من تناوله بعد ذلك يصاب بالعمى والتسمم والموت . ويحضر الكحول الايثيلي صناعياً بتميؤ الايثين الذي يتم الحصول عليه من تكسير البترول :

$$\text{تكسير البترول} \longrightarrow CH_2 = CH_2 \xrightarrow[\text{مركز}]{H_2SO_4} CH_3 - CH_2 - OSO_3 H$$

$$\downarrow H_2O$$

$$H_2SO_4 + CH_3 CH_2 OH$$

والكحول الايثيلي مادة صناعية مهمة حيث تستخدم في صناعة العقاقير الطبية ومستخلصات النكهات والعطور ومعقم ومطهر وفي الدهان والورنيش ، كما يعتبر اللبنة الأولى لتصنيع العديد من المواد العضوية الأخرى مثل : اسيتالدهيد وحمض الخليك وكلوريد ايثيل واسيتات ايثيل ، وكذلك في صناعة المطاط الصناعي .

الكحول الاثيلي المطلق :

يكون الكحول الايثيلي التجاري مكوناً من 95 % من الكحول و 5 % ماء ، ولا يمكن فصل المخلوط بطرق التقطير العادية ، ولكن يمكن الحصول على الكحول المطلق الخالي من الماء (بنسبة 95 – 99 %) وذلك بغلـــي الكحول التجاري في مكثف مع أكسيد الكالسيوم لمدة ثمان ساعات ثم يقطـــر الناتج ليعطي الكحول الايثيلي المطلق :

$$CH_3CH_2OH + H_2O + CaO \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3CH_2OH + Ca(OH)_2 \downarrow$$

طرق تحضير الكحولات :

بالرغم من توافر الكحولات ، فإن الحاجة تدعو أحياناً إلى تحـــضير نوع من الكحولات ، وفيما يلي بعض الطرق المستخدمة :

1– من هاليدات الألكيل :

يمكن تحضير الكحولات مـــن تميـــؤ هاليـــدات الألكيـــل بواســـطة قاعدة مائية .

$$CH_3.Cl + NaOH \longrightarrow CH_3.OH + NaCl$$

2– تميؤ الألكينات :

يضاف حمض الكبريتيك المركز البارد للألكينات لتتكون كبريتـــات ألكيل الهيدروجينية وبحسب قاعدة ماركينكوف التي تتعرض بعد ذلك للتحلل المائي لتعطي الكحولات .

كما تضاف عناصر الماء إلى الألكينـــات بطريقـــة غيـــر مباشـــرة وذلك باستخدام اسيتات الزئبقيك في مخلوط مـــن المـــاء وربـــاعي هيـــدرو فيوران (**THF**) . ويؤدي هذا إلى تكوين مركب وسيط (هيدروكسي ألكيل

زئبيق) تصل فيه ذرة الزئبق بذرة الكربون الأقل استبدالاً (في الألكـــين) فإذا ما اختزل هذا المركب الوسيط باستخدام هيدريد صوديوم البورون فـــي محلول قاعدي حلت ذرة الهيدروجين محل ذرة الزئبق ويتكون كحول حسب قاعدة ماركينكوف :

$$CH_3\,CH_2\,CH = CH_2 + \xrightarrow[THF-H_2O]{Hg(AcO)_2} CH_3 - CH_2\,\underset{OH}{\underset{|}{CH}} - \underset{HgAcO}{\underset{|}{CH_2}} +$$

1 – بيوتين

$$\downarrow NaBH_4 / OH^-$$

$$CH_3\,CH_2\underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

2 – بيوتانول

3– <u>من الألكينات وثنائي البوران :</u>

يتم إضافة ثنائي البوران إلى الألكينات ثم يتأكسد المركـــب الوســـيط بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محلول قاعدي لتتكون كحولات عكـــس قاعدة ماركينكوف .

4– <u>اختزال الألدهيدات والكيتونات :</u>

تختزل الألدهيدات والكيتونات بغاز الهيدروجين وعامل حفاز (مثل النيكل أو برادة النحاس) أو باستخدام **($LiAlH_4$)** أو **($NaBH_4$)** لتعطـــي كحولات أولية من الألدهيدات وثنائية من الكيتونات :

$$CH_3 - CHO + H_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{Ni} CH_3\,CH_2\,OH$$

كحول ايثيل

$$CH_3\,COCH_3 + H \xrightarrow[\text{حرارة}]{Ni} CH_3\,\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\,CH_3$$

كحول ايسوبروميل

وإذا وجدت رابطـــة مزدوجـــة فـــي الجـــزئ ، فـــإن الهيدريـــدات الفلزية تختزل مجموعـــة الكربونيـــل دون المـــساس برابطـــة كربـــون – كربون المزدوجة .

$$CH_3.CH = CH - CHO \xrightarrow{NaBH_4} CH_3.CH = CH - CH_2.OH$$

$$CH_3.CH = CH - CHO \xrightarrow{H_2 / Ni} CH_3.CH_2.CH_2\ CH_2 - OH$$

5– من إضافة مركبات جرينيارد :

تتفاعل كواشف جرينيارد مع مركبات كربونيـــل مثـــل الألدهيـــدات والكيتونات لتعطي نواتج إضافة (غير ثابتة) تعرض بعدها للتحلل المـــائي لتتحول إلى كحولات كما يلي :

$$R - \overset{\overset{O}{|}}{C}H + R'MgX \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} R - \underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{O-MgX}{|}}{C}} - H \xrightarrow{H^+} R - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - R''$$

$$+ Mg(OH)X$$

وبهذه الطريقة يمكن تحضير الكحولات الأوليـــة والثنائيـــة والثلثيـــة وذلك باستخدام المتفاعلات المناســـبة فمـــثلاً عنـــد اســـتخدام فورمالدهيـــد فأننا نحصل على كحول أولـــي ، ونحـــصل علـــى كحـــول ثنـــائي إذا مـــا استخدمت اسيتالدهيد ، ويتكون كحول ثلثي إذا استخدم أسيتون كما يتضح من المعادلات التالية :

$$HCHO + R'MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} H - \underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - H$$

$$CH_3CHO + R'MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3-\underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-H$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3 + R'MgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3-\underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_3$$

6- من بعض الأمينات :

تتم معالجة الأمينات بحمض النيتروز ($NaNO_2 + HCl$) لتحـــضر بعض الكحولات الخاصة كما يلي :

$$RCH_2NH_2 + HONO \xrightarrow{O^\circ C} RCH_2N{=}NOH \xrightarrow{-N_2} RCH_2NOH$$

$$R-\overset{\overset{R}{|}}{C}H\,NH_2 + HONO \longrightarrow R-\overset{\overset{R}{|}}{C}H\,OH$$

$$R_3C\,NH_2 + HONO \longrightarrow R_3C-OH$$

7- اختزال مركبات الكربونيل :

يتم إضافة الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيـــل فـــي الألدهيـــدات أو الكيتونات وكذلك الأحمـــاض وكلوريـــدات الأحمـــاض والانهيدريـــدات والاسترات وذلك باستخدام الكوكسيد الصوديوم (**RONa**) أو هيدريد ليثيوم ألومنيوم ($LiAlH_4$) أو ($NaBH_4$) لتعطـــي الكحـــولات المقابلـــة كمـــا بالمعادلات التالية :

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{4H} RCH_2OH + HCl$$

كلوريد حمض

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{8H} 2RCH_2OH + H_2O$$

انهيدريد

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR'' \xrightarrow{4H} RCH_2OH + R\ OH$$

أستر

$$R\ \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\ H \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2OH$$

ألدهيد

$$R-\overset{O}{C}-R \xrightarrow{NaBH_4} R-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-R$$

تفاعـــــلات الكحـــــولات :

تقسم تفاعلات الكحولات إلى مجموعتين :

1- التفاعلات التي تتم بانشطار رابطة الأكسجين – هيدروجين .

2- التفاعلات التي تتم بانشطار رابطة كربون – أكسجين .

1- تفاعلات انشطار رابطة هيدروكسيل :

أ- التفاعل مع فلز الصوديوم :

تتفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم أو البوتاســيوم لتتحــول إلـــى الكوكسيدات الصوديوم مع تصاعد الهيدروجين كما يلي :

$$2R - OH + 2\,Na \longrightarrow 2RONa + H_2 \uparrow$$

$$2CH_3\,CH_2\,OH + 2\,Na \longrightarrow 2CH_3\,CH_2\,ONa + H_2 \uparrow$$

ايثوكسيد الصوديوم

وللالكوكسيدات التي تعتبر قواعد أقوى قليلاً من أيون هيدروكسيد أهمية كبرى في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي وتفاعلات الحذف ضمن تحضير الايثرات والألكينات .

ويوضح التفاعل الذي سبق أن الكحولات أحماض ضعيفة ويعود ذلك إلى قطبية رابطة أكسجين – هيدروجين التي تسمح بانطلاق ذرة الهيدروجين بصيغة بروتون . ولكن الكحولات أضعف حامضياً من الماء .

والسبب أن لمجموعات الألكيل في الكحولات تأثير حثي موجب (**+I**) فهي تطلق الكترونات في اتجاه ذرة الأكسجين لتزيد من سالبيتها الكهربية وبالتالي تقلل من سهولة انطلاق البروتون من مجموعة الهيدروكسيل .

ونتيجة لذلك يكون تفاعل فلز الصوديوم نشطاً أكثر في حالة الكحولات الأولية ، ونتيجة التأثير الحثي فإن الكحولات لا تتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم المائي .

ب– تفاعل الكحولات مع كلوريدات الأحماض والانهيدريدات :

تتفاعل الكحولات مع كلوريدات الأحماض في وسيط قاعدي (مثل البيريدين) وكذلك مع الانهيدريدات لتعطي أسترات كما يلي :

$$R'' - OH + R - \overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C} - Cl \longrightarrow R - \overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C} - OR'' + HCl$$

كحول   كلوريد حمض   أسترات

$$CH_3\,CH_2\,OH + C_6H_5COCl \xrightarrow{\text{بيريدين}} C_6H_5COOCH_2\,CH_3$$

كلوريد بنزويل　　　　　　　　نيزوات الايثيل

$$CH_3CH_2OH + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3 + CH_3COOH$$

ايثانول　　انهيدريد الخليك　　　　اسيتات الايثيل　　حمض الخليك

2- تفاعلات انشطار رابطة كربون – أكسجين :

عند معالجة الكحولات بأحماض قوية مثـــل حمـــض الكبريتيـــك أو حمض الفوسفوريك عند درجة حرارة 170 – 180° م يتم إزالـــة عناصـــر الماء ويتكون الألكين الأكثر ثباتاً كما بالمعادلات التالية :

$$CH_3\,CH_2\,OH + H_2\,SO_4 \xrightarrow{180^\circ} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

ايثانول　　　　　　　　ايثين

$$CH_3CH_2CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}H + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

بيوتين　　　　　　1- بيوتين

$$C_6H_{11}OH + 85\ \%\ H_3PO_4 \xrightarrow{\text{حرارة}} C_6H_{10} + H_2O$$

سايكلو هكسانول　　　　　　سايكلو هكسين

ب- تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين :

تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين لتعطي هاليدات ألكيل :

$$R - OH + HX \longrightarrow R - X + H_2O$$

جـ- تفاعل الكحولات مع هاليدات الفوسفور والكبريت :

$$R - OH + PBr_3 \longrightarrow R - Br + P(OH)_3$$

$$R - OH + SOCl_3 \longrightarrow R - Cl + SO_2 + HCl$$

د- تفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية :

تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو غاز **HCl** لتعطي الاسترات كما بالمعادلات التالية :

$$R - OH + R\,COOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R''\overset{\overset{O}{\|}}{C} - OR + H_2O$$

$$CH_3\,CH_2\,OH + CH_3\,COOH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}\,OCH_2\,CH_3 + H_2O$$

ايثانول   **حمض الخليك**   **اسيتات الايثيل**

وتفاعل الاسترة تفاعل عكسي ، يمكن دفعه إلى اليمين بزيادة كمية الكحول المستخدم أو إزالة الماء الذي يتكون أثناء التفاعل .

أكسدة الكحولات :

أكسدة الكحولات الأولية :

تتأكسد الكحولات الأولية إلى الدهيدات التي تحتفظ بهيكلها الكربوني ونظراً لسهولة التأكسد فقد يصعب أحياناً وقف التأكسد عند هذا الحد ، بل قد يستمر إلى تكوين الأحماض الكربوكسيلية :

$$RCH_2\,OH \xrightarrow[H^+]{Na_2Cr_2O_7} R\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}\,H \xrightarrow{[O]} R\,COOH$$

كحول		الدهيد		حمض

$$CH_3\,CH_2\,OH \xrightarrow{[o]} CH_3\,\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}H \xrightarrow{[o]} CH_3\,COOH$$

كول ايثيل		اسيتالدهيد		حمض الخليك

ومن الكواشف المؤكسدة المستخدمة ثنــائي كرومــات البوتاســيوم الحمضية أو محلول قاعدي لبرمنجنات البوتاسيوم . وإذا ما أريد الحــصول على الألدهيد فتستخدم بعض الكواشف المؤكسدة المعتدلة ، بالإضــافة إلــى استخدام تقنية معينة لفصل الألدهيد قبل تحويله إلى حمض .

أكسدة الكحولات الثنائية :

باستخدام ظروف مماثلة لما ذكر في أكسدة الكحولات الأولية ، فيمكن للكحولات الثنائية أن تتأكسد إلى كيتونات . وعادة ما يتوقف التفاعــل عنــد الكيتونات ، أما إذا زادت درجة الحرارة ، فإن ذلك يؤدي إلى كسر رابطــة كربون – كربون .

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{C}H - CH_3 \xrightarrow{[o]} CH_3 - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - CH_3$$

كحول ايسوبروبيل		أسيتون

أكسدة الكحولات الثلثية :

لا تتأكسد الكحــولات الثلثيــة عنــد ظــروف التفاعــل العاديــة . ويستخدم تفاعــل التأكــسد بكرومــات البوتاســيوم للكــشف عــن نوعيــة الكحولات ، حيث يتحول لــون المحلــول مــن أحمــر – برتقــالي إلــى اللون الأخضر في حالة الكحولات الأولية والثنائية فقــط ، ولا يتغيــر فــي حالة الكحولات الثلثية .

أكسدة الكحولات بالنحاس الساخن :

عند تمرير أبخرة الكحولات الأولية والثنائية والثلثية فــوق نحــاس ساخن (300° م) فإنها تفقد جزئي هيدروجين وتتحــول إلــى الدهيــدات وكيتونات والكينات على التوالي :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[300^\circ]{Cu} CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H + H_2$$

كحول ايثيل → اسيتالدهيد

$$CH_3\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}CH_3 \xrightarrow[\text{حرارة}]{Cu} CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 + H_2$$

كحول ايسوبروبيل → أسيتون

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{حرارة}]{Cu} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2 + H_2$$

كحول ايسوبروبيل → أيسو بيوتلين

الكحولات عديدة الهيدروكسيل :

أ– جليكول إيثلين :

يطلق تعبير الجليكولات على الكحولات التي تحتوي على مجموعتي هيدروكسيل على ذرتي كربون أوليتين متجاورتين ، وجليكون إيثلــين (2.1 – إيثان ديول) أهم الأفراد في المجموعة :

$$
\begin{array}{cc}
CH_2 - & CH_2 \\
| & | \\
OH & OH
\end{array}
$$

وهو سائل عديم اللون ، لزج ، ويمتزج مع الماء امتزاجاً كاملاً وبأية نسبة ، ودرجة غليانه مرتفعة (197° م) ويشبه الكحولات الأولية في خواصه الكيميائية وتفاعلاته إلا إنه يتفاعل مع ضعف الكمية وعند ظروف تفاعل أصعب .

ويستخدم جليكول ايثلين كمانع للتجمد في خزانات المياه الخاصة بالسيارات . فعند استخدام مخلوط من الماء جليكول ايثلين (50%) فإن ذلك يمنع تجمد الماء حتى درجة 34 تحت الصفر . كما يستخدم جليكول ايثلين كمذيب لإزالة الثلج من أجنحة الطائرات .

بالإضافة إلى كونه المادة الأولية لتصنيع العديد من المواد المستخدمة في صناعة البوليمرات مثل داكرون وديوكسان وأكسيد الايثلين . ويحضر جليكول ايثلين صناعياً بالتحلل الحمضي لأكسيد ايثلين :

$$
\text{البترول} \longrightarrow CH_2 = CH_2 \xrightarrow[Ag]{O_2} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} \xrightarrow[H_2O]{H^+} \underset{OH \quad OH}{CH_2 - CH_2}
$$

ب- الجليسرول :

يحتوي الجليسرول على ثلاث مجموعات هيدروكسيل ، يسمى تجارياً باسم الجليسرول :

$$
\begin{array}{ccc}
CH_2 - & CH - & CH_2 \\
| & | & | \\
OH & OH & OH
\end{array}
$$

والجليسرول سائل شفاف لزج حلو الطعم ويمتزج امتزاجاً كاملاً مع الماء وبأية نسبة ويغلي عند درجة حرارة 290° م . ويوجد الجليسرول

في الزيوت والدهون الطبيعية كاسترات لسلسة طويلة من الأحماض الكربوكسيلية . لذا كانت الزيوت والدهون المصدر الرئيسي للجليسرول قبل اكتشاف طريقة تصنيعه :

$$\begin{array}{l} CH_2\,O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - R \\ | \\ CH\,O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - R \\ | \\ CH_2\,O - \underset{\underset{\large O}{\|}}{C} - R \end{array} \xrightarrow[H_2O]{3NaOH} \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + 3RCOO\,Na^+$$

صابون

دهن أو زيت — جليسرول

ويحضر الجليسرول حالياً وبطريقة تجارية من هلجنة البروبين عند درجة حرارة مرتفعة ليعطي كلوريد أليل كناتج أولي الذي يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ثم مع حمض هيبوكلوروز ليتكون كلوروهيدرين وهذا بدوره يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم المائي ليعطي الجليسرول كما يلي :

$$CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{600^\circ} \underset{\underset{\large Cl}{|}}{CH_2} - CH = CH_2$$

كلوريد أليل

$$\xrightarrow{NaOH} \underset{\underset{\large OH}{|}}{CH} - CH = CH_2$$

$$\underset{\underset{\large OH}{|}}{CH} - CH = CH_2 \xrightarrow{HO^- Cl^+} \underset{\underset{\large HO}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{\large OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{\large Cl}{|}}{CH_2}$$

كلورو هيدرين

$$\xrightarrow{NaOH} \underset{|}{CH_2} -- \underset{|}{CH} -- \underset{|}{CH_2}$$

OH OH OH

استخدامات الجليسرول :

الجليسرول مادة غير سامة ويستخدم كعامل ترطيب في مستحضرات التجميل مثل الكريمات وصابون الحلاقة ومعاجين الأسنان والأطعمة والتبغ والأحبار ، كما يستخدم في صناعة البلاستيك والأنسجة الصناعية وكذلك في صناعة بعض المتفجرات مثل الديناميت والكوردايت . فعند نترتة الجليسرول يتكون ثلاثي نيترات الجليسرول أي الديناميت :

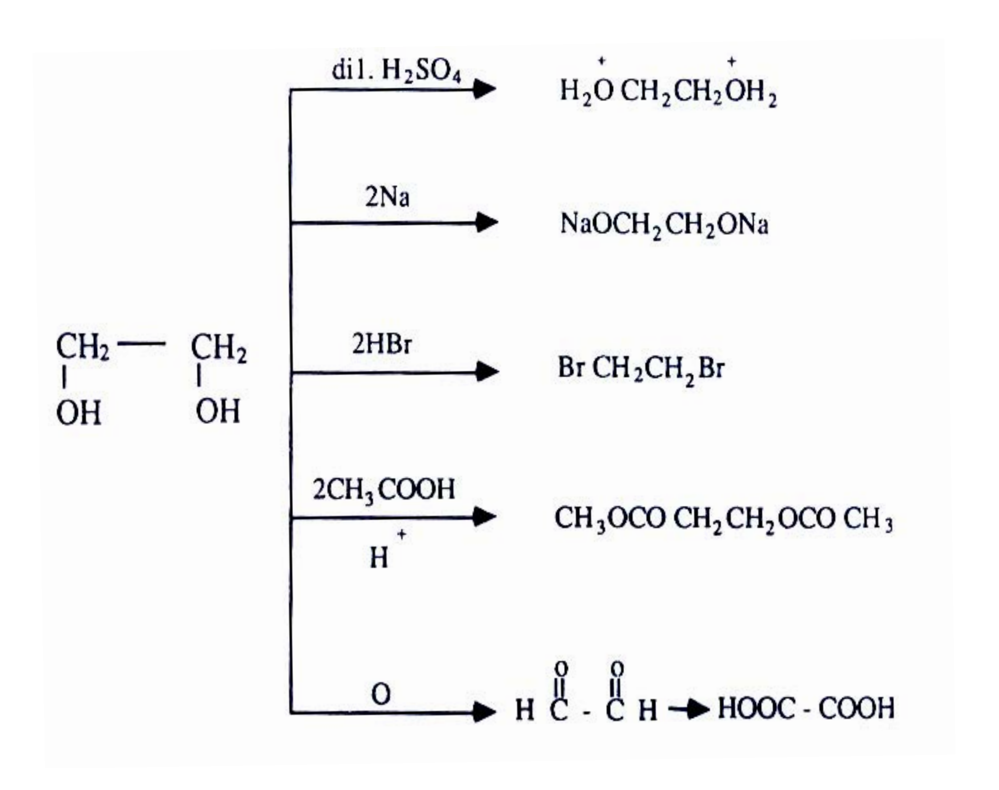
$$\begin{matrix} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{matrix} + 3HNO_3 \xrightarrow{H^+} \begin{matrix} CH_2 - ONO_2 \\ | \\ CH - ONO_2 \\ | \\ CH_2 - ONO_2 \end{matrix}$$

الجليسرول **الديناميت**

وللجليكول ايثلين والجليسرول خواص مشابهة للكحولات أحادية الهيدروكسيل ومنها :

- أنها تكون أملاح أكسونيوم مع الأحماض المخففة مثل حمض الكبريتيك.
- تكون أملاحاً عند تفاعلها مع الفلزات القاعدية .
- تتفاعل بالإبدال مع الأحماض الهالوجينية لتعطي ثنائي هالوالكانات .
- تعطي أسترات عند التفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية .
- تتأكد لتعطي الدهيدات وكيتونات .

وفيما يلي ملخصاً لبعض تفاعلات جليكول ايثلين :



وعند تسخين جزئي جليكول ايثلين مع حمض الكبريتيك المركز يتكون ديوكسان (مذيب صناعي مهم) :

$$\begin{matrix} HO-CH_2-CH_2-OH \\ HO-CH_2-CH_2-OH \end{matrix} \xrightarrow[-2\,H_2O]{\text{حرارة}}$$

ديوكسان

اختبـــار لوكـــاس :

يـــتم تنفيـــذ اختبـــار لوكـــاس بخلـــط الكحـــول عنـــد درجـــة حـــــــرارة عاديـــــــة (25° م) بكاشـــــــف لوكـــــــاس (كلوريـــــــد الخارصين وحمض **HCl** المركز) فإذا تعكر المحلول مباشـــرة وبـــسرعة (ظهـــور طبقتـــين منفـــصلتين) دل ذلـــك أن المحلـــول ثلثـــي أمـــا إذا تعكر بعد خمس دقـــائق فـــإن الكحـــول ثنـــائي ، أمـــا إذا بقـــي المحلـــول صافياً فالكحول أولياً :

$$\mathbf{(CH_3)_3\,C - OH + ZnCl_2 / HCl_2 \longrightarrow (CH_3)_3\,C - Cl}$$

كحول ثلثي **يتعكر المحلول سريعاً**

$$\mathbf{(CH_3)_2\,CH - OH + ZnCl_2 / HCl_2 \longrightarrow (CH_3)_2\,CH - Cl}$$

يتعكر المحلول بعد خمس دقائق

اختبـــار يودوفـــورم :

تعطي الكحولات ذات الصيغة

$$\mathbf{R - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH_3}$$

عنـــد معالجتهـــا بـــاليود فـــي وجـــود هيدروكـــسيد الـــصوديوم راسباً أصفر :

$$\mathbf{R - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}} - CH_3 \xrightarrow{NaOI} RCOONa + CHI_3 \downarrow}$$ **التفاعل العام**

$$\underset{|}{\ }\ \ OH$$

ويمكن شرح تكون الناتج بالخطوات التالية :

أكسدة :

$$1)\ R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{NaOI} R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3$$

هلجنة :

$$2)\ R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3 + 3NaOI \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl_3$$

تميؤ :

$$3)\ R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CI_3 + NaOH \longrightarrow RCOONa + CHI_3 \downarrow$$

وتعطي الكيتونات ذات الصيغة $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}\ CH_3$
نفس النتيجة .

<u>بعض طرق تحضير الكحولات الحلقية الأروماتية :</u>

يمكن تحضير هذا النوع من الكحولات بإحدى الطرق التالية :

(1)تميؤ هاليدات الألكيل المقابلة .

$$C_6H_5-CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{\text{حرارة}} C_6H_5-CH_2OH + NaCl$$

مائي

(2) عن طريق كاشف جرينيارد .

$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} C_6H_5MgBr \xrightarrow[2)\,H^+]{1)\,HCHO} C_6H_5CH_2OH$$

(3) اختزال الألدهيدات والكيتونات المقابلة :

$$C_6H_5\text{-}CH{=}O \xrightarrow{[H]} C_6H_5CH_2OH$$

بنزالدهيد — كحول بنزيل

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{[H]} C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$$

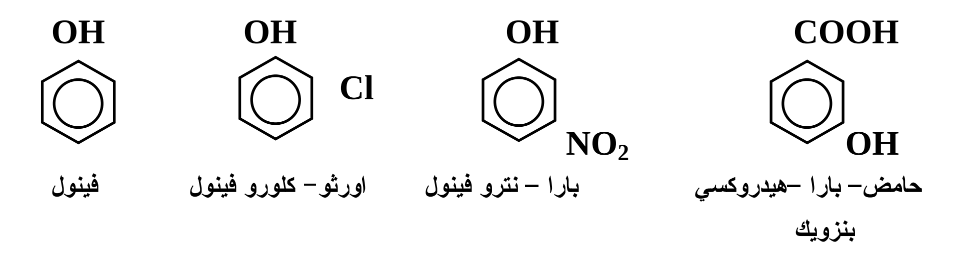
1– فينيل إيثانول

(ب) الفينـــــولات :

إن المجموعة الوظيفية في الكحولات هي مجموعـــة الهيدروكـــسيل (-OH) ، وأن للكحولات الـــصيغة العامـــة **ROH** ، بالمثـــل الفينـــولات لهـــا نفـــس المجموعـــة الوظيفيـــة ، إلا أن الاخـــتلاف الجـــوهري بـــين الكحولات والفينولات هـــو أن مجموعـــة الهيدروكـــسيل فـــي المركبـــات الأخيرة تتصل وبصورة مباشـــرة إلـــى حلقـــة أروماتيـــة ، وعليـــه فـــأن صيغتها العامة هي **ArOH** .

التركيب والتسمية :

كما ذكرنا فـــأن الـــصيغة العامـــة للفينـــولات هـــي **ArOH** ، وأن مجموعة **-Ar** يمكن أن تكون فينيلاً ، فينيلاً معوضاً ، نفثيلاً أو نفثيلاً معوضاً لتعطي فينولات ، فينولات معوضة ، نفثولات ونفثولات معوضة على التوالي وأن جميعها تشترك في كون مجموعة الهيدروكسيل تتـــصل إلـــى الحلقـــة البنزيلية أو النفثيلية بصورة مباشرة ، تسمى الفينـــولات وبـــصورة عامـــة كمشتقات من المركب الأم ، الفينول وكما يلي :



هناك العديد من الفينولات المعوضة والتي لها أسماء شائعة تسمى بها وكما موضح في الأمثلة التالية .

هيدروكوينون   **أورثو–كريزول**   **2، 4، 6 – ثلاثي برومو فينول**   **ميتا – كريزول**

حامض ساليسيليك   **كاتيكول**   **رسورسينول**   **ألفا – نفثول**

الخواص الفيزيائية للفينولات :

الفينول النقي مادة متبلورة عديمة اللون ، إلا أنه يوجد في كثير من الحالات على شكل مادة وردية أو بنية اللون ، وهذا يرجع إلى استعداده للأكسدة بوساطة الجو ، مشابهاً بذلك لمركب الأنيلين .

وتعّد الفينولات مركبات أكثر قطبية من نظيراتها من الكحولات المشبعة وعلى هذا الأساس فإن لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية قوية جداً مقارنة مع المركبات السابقة .

وبسبب ذلك فإن الفينول يعد من المركبات الذائبة نسبياً في الماء (قابلية ذوبانه هي 9.3 جم / 100 جم من الماء) ، إلا أن الفينولات وبصورة عامة تعتبر من المركبات غير الذائبة في الماء .

عند مقارنة الخواص الفيزيائية للفينول والهكسانول الحلقي يتبين بأن للفينول درجة انصهار أعلى ، ذوبانية أعلى وحامضية أكبر وكما في الجدول التالي :

	فينول	هكسانول حلقي
درجة الانصهار °م	43	26
درجة الغليان °م	181	161
الذوبانية في الماء جم / 100 غم ماء	9.3	3.6
Ka	10×10^{-10}	10^{-18}

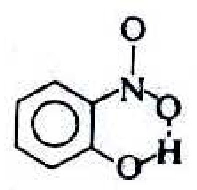
عنـــد الرجـــوع إلـــى الخـــواص الفيزيائيـــة مقارنـــة الخـــواص الفيزيائية لمتماثلات النتروفينول يلاحـــظ وبـــصورة جليـــة أن الاورثـــو – نتروفينول له درجة انصهار أقل وذوبانية قليلـــة مقارنـــة مـــع المتمـــاثلات الأخرى ، ولقد وجد أنه المتماثل الوحيـــد مـــن بـــين المتمـــاثلات الثلاثـــة والذي يمكن تقطيره بخارياً .

ولو نظرنا الي تركيب المتماثلين اللذين يشتركان بأن لهما درجـــات انصهار وغليان أعلى من المتماثل الآخر ، فإننا سنلاحظ أن ســـبب ارتفـــاع درجات غليانهما هو بسبب قابليتهما على تكوين روابط هيدروجينيـــة بينيـــة وكما موضح فيما يلي :

أما قابلية الذوبان في الماء فإنها تعزى إلى إمكانية تكـوين روابـط هيدروجينية بين جزئيات هذين المتماثلين وجزئيات الماء مما سيجعل علـى اختفائها بين جزئيات الماء :

ولنعد إلى المتماثل الذي يشد في خواصه عن هذين المتماثلين وهـو المتماثل اورثو – نترو فينول فأن تفحص تركيبه الكيميـائي يؤكـد وقـوع مجموعتي النترو والهيدروكسيل في حالة يمكنها فيها مـن تكـون روابـط هيدروجينية ضمنية .

وتختلف هذه الروابط عن سابقتها بأنهـا تتكـون ضـمن الجزئيـة الواحدة ، وبالتالي فأن هذه الحالة ستقلل الذوبانية في الماء وتقلـل درجـات الانصهار وكذلك فأنها ستسمح بتقطير المادة بخارياً حيث تخفـض الـروابط الهيدروجينية البينية الضغط البخاري للمادة وبالتالي تمنع تقطيره بخارياً .



هيدروجينية ضمنية (ضمن نفس الجزيئة)

حامضيـــة الفينـــولات :

تعد الفينولات من المركبات الحامضية الضعيفة ، وفي هذا المجـــال فهي تختلف كثيراً عن الكحولات التي يمكن عدها مركبات أقل حامضية من الماء حيث لها الاستعداد على اكتساب بروتون .

وعلى هذا الأساس ، يمكن القـــول أن المحاليـــل المائيـــة لأيونـــات الهيدروكسيد يمكنها تحويل الفينولات إلى أملاحها ، أيونات الفينوكسيد ، وإن إضافة أي حامض معدني سيعيد الفينول إلى أصله .

ومن الممكن أن ترجع الخاصـــية الحامـــضية للفينـــولات مقارنـــة مع الكحولات إلـــى نفـــس المبـــدأ والـــذي اســـتخدم لتوضـــيح حامـــضية الأحماض الكاربوكسيلية . فلو نظرنا الي تركيب الفينولات فأننـــا ســـنلاحظ أيضاً وجود عدم تمركز لواحد من زوجي الالكترونات غير المشتركة علـــى الأوكسجين والذي سينتشر حول الحلقة البنزينية والـــذي يمكـــن توضـــيحه بالتراكيب الهجينية التالية :

ومن المؤكد أن درجة تأين الأحماض الضعيفة يمكن قياسها نسبة إلى الاستقراريات النسبية للمركب غير المتأين وأيونه كما بالمعادلة التالية :

إذا كانت **A** أكثر استقراراً نـــسبة إلـــى **HA** ، فـــإن الحامـــضية سوف تزداد

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

ولقد وجد أن تحويل الفينول إلى أنيون الفينوكسيد من خـــلال فقـــدان بروتون سيؤدي إلى عدم تمركز أو انتشار أكبر لزوج الالكترونـــات غيـــر المشارك ، وكما يلاحظ من التراكيب الهجينية التالية :

ومن المؤكد أن عملية فقدان البروتون من الفينـــولات هـــي عمليـــة مفضلة من ناحية الطاقة وذلك لأن أيون الفينوكسيد أكثر استقراراً من الفينول نفسه من خلال انتشار الشحنة السالبة على الحلقة الأروماتية .

وعلى هذا الأساس يمكن القول أن الفينولات أكثـــر حامـــضية مـــن الكحولات وأقل من الأحماض الكاربوكسيلية فهي إذن أحمـــاض ضـــعيفة . مقارنة مع الأحماض الكاربوكسيلية .

وأغلب الفينولات أقل حامضية من حامض الكاربونيك (H_2CO_3) . وعلى هذا الأساس فإنها لا تذوب في محاليل البيكاربونات المائية . وبالفعـــل فلقد وجد أن من الممكن تحرير الفينولات من أملاحهـــا باســـتخدام حـــامض الكاربونيك كما بالمعادلة التالية :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + ArO^- Na^+ \longrightarrow ArOH + Na^+HCO_3^-$$

أما بالنسبة للفينولات المعوضة فإنه يمكن القول أن المجاميع الساحبة للالكترونات مثل NO_2 – والهالوجين ستزيد من حامضية الفينولات ، بينمـــا المجاميع الدافعة للالكترونات مثل CH_3 – فأنها ستقلل الحامضية .

وفي هذا المجال يمكن القول بأن للمجاميع المعوضـــة تـــأثير علـــى حامضية الفينولات على نفس سياق تأثير هـــذه المجـــاميع علـــى حامـــضية الأحماض الكاربوكسيلية ، وهي على عكس تأثير المجـــاميع علـــى قاعديـــة الأمينات .

تحضيــــــر الفينـــــولات :

1- الطرق الصناعية :

من الممكن استخلاص كميات كبيرة مـــن الفينـــول والكريـــزولات (أورثو ، ميتا – وبارا – ميثيل فينول) من التقطير الاتلافي للفحم الحجري ، إلا أن ذلك لا يكفي للكميات الهائلة المطلوبة من الفينـــول نفـــسه والـــذي يُستغل في العديد من الصناعات العضوية خاصة فـــي تكـــوين بـــوليمرات فينول – فورماليهيد .

لهذا فقد توجب استحداث طرق صناعية لتحـــضير هـــذه الكميـــات الهائلة المطلوبة ، وبالتأكيـــد فـــإن الطـــرق المختبريـــة يمكـــن اســـتغلالها لهذا الغرض إلا أن الطرق الصناعية يجب أن تكون من مواد أولية بـــسيطة وبأقل كلفة لتصنيع المواد .

وبالفعل فلقد وجد أن من الممكن تحضير الفينول أما بالسلفنة المباشرة للبنزين أو كلورته ثم إدخال مجموعـــة الهيدروكـــسيل بتفاعـــل تعويـــضي نيوكليوفيلي باستخدام قاعدة قوية كما بالمعادلة التالية :

SO_3H

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5SO_3H \xrightarrow{1)\,NaOH \;\; 2)\,H^+} C_6H_5OH$$

حامض بنزين سلفونيك — فينول

$$C_6H_6 \xrightarrow{Cl_2 / FeCl_3} C_6H_5Cl \xrightarrow{NaOH,} C_6H_5O^-\,Na^+ \rightarrow C_6H_5OH$$

كلورو بنزين

والطريقة الأخرى الأكثر حداثة لتحضير الفينول تتضمن أكسدة ايزو – بروبيل بنزين وهو كيومين ، وهذه الطريقة جلبت انتباه المصنعين حيث أنها تنتج مادة الأسيتون إضافة إلى الفينول المطلوب . يتضمن التتابع مفاعلة البنزين والبروبين بوجود حامض الفوسفوريك لتكوين الكيومين .

والخطوة الثانية هي أكسدة الكيومين بوجود الأوكسجين لتكوين هيدروكسيد الكيومين والخطوة الثالثة والأخيرة هي الترتب المحفز بحامض لهيدروكسيد الكيومين ليعطي الفينول والأسيتون كما بالمعادلة التالية :

$$C_6H_6 + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_3PO_4} C_6H_5CH(CH_3)_2$$

كيومين

$$\downarrow O_2$$

$$C_6H_5OH + (CH_3)_2C{=}O \xleftarrow{H^+} C_6H_5C(CH_3)_2OOH$$

فينول — أسيتون — هيدروبيروكسيد الكيومين

2- الطـــرق المعمليــــة :

أ- بتحلل أملاح الديازونيوم :

إن الفينولات يمكن تحضيرها من الأمينات وذلك عن طريق أمـــلاح الديازونيوم باستبدال مجموعة N_2 – بمجموعة **OH** وذلك بوســـاطة تحلـــل أملاح الديازونيوم بالماء المحمض والتسخين حيث سيتحرر النتروجين وتحل محله مجموعة **OH** وكما في المثال الموضح في المعادلة التالية :

$$\text{(}NH_2\text{, Cl)C}_6\text{H}_4 \xrightarrow{H_2SO_4,\ NaNO_2} \text{(}N_2^+HSO_4^-\text{, Cl)C}_6\text{H}_4 \xrightarrow{H_2O,\ H^+} \text{(OH, Cl)C}_6\text{H}_4 + N_2$$

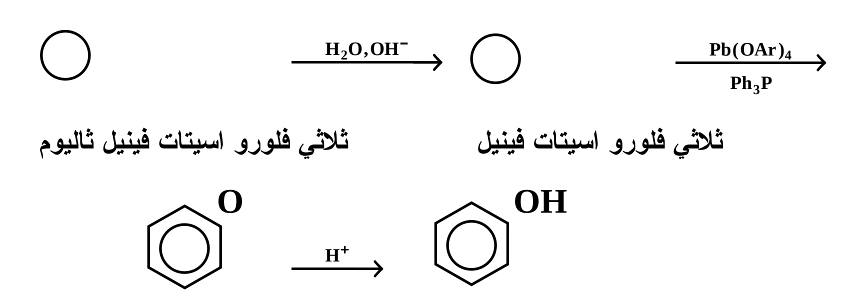
ميتا – كلورو أنيلين **كبريتات ميتا – كلورو بنزين ديازونيوم** **ميتا – كلورو فينول**

ب- أكسدة مركبات أريل ثاليوم :

من الممكن تحضير مركبات أريل ثاليوم من خلال مفاعلة المركـــب الأروماتي مع ثلاثي فلورو اسيتات الثاليوم $Tl(OOCCF_3)_3$ ليكون ثلاثـــي اسيتات أريل الثاليوم والتي يمكن أكسدتها إلى الأستر الفينولي لحامض ثلاثي فلورو اسيتيك باستخدام رباعي اسيتات الرصاص وبوجـــود ثلاثـــي فينيـــل فوسفين Ph_3P .

هذا الاستر عند تحلله بقاعدة مذابة في ماء سيعطي أنيـــون الفينـــول والذي بعد تحميضه سيعطي الفينول المناظر . والمعادلة التالية توضح كيفية تحويل البنزين إلى الفينول من خلال استخدام ملاح الثاليوم .

$Tl(OOCCF_3)_2$ $OOCCF_3$



وتعد هذه الطريقة ذات مميزات عملية مقارنة بطريقة استخدام أملاح الديازونيوم وذلك لأن ناتج الخطوة الأولى في التتابع لا يحتاج أن يفصل وينقي بل يمكن أكسدته مباشرة كذلك فإن الخطوات الثالثة والرابعة يمكن عدها خطوة واحدة .

وبالتالي فإن التتابع يعد أقصر من تتابع استخدام أملاح الديازونيوم وخاصة إذا ما قارنا أن الأمينات يجب تحضيرها أولاً قبل معاملتها مع حامض النتروز . بالإضافة إلى هذه النقطة فلقد وجد أن الانتقائية في توجيه خطوة إدخال الثاليوم هي عالية جداً وبهذا فإنه يتوقع بأن الناتج يكون ذا نقاوة عالية .

<u>جـ- تحلل هاليدات الأريل بقاعدة :</u>

على النقيض من هاليدات الألكيل فإن هاليدات الأريل البسيطة مثل كلورو بنزين تقاوم تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي . إلا إنه وجد أن فعالية هاليدات الأريل تجاه النيوكليوفيلات مثل (OH^-) ستزداد بوجود مجاميع ساحبة للالكترونات على الحلقة البنزينية وبالذات في مواقع اورثو أو بارا – بالنسبة لذرة الهالوجين .

في هـــذه التفـــاعلات يلاحـــظ أن تـــأثير المجـــاميع فـــي التفاعـــل هـــو عكـــس تأثيرهـــا فـــي التفـــاعلات الألكتروفيليـــة الأروماتيـــة ، حيث أن المجـــاميع الـــساحبة للألكترونـــات ســـتقلل الكثافـــة الالكترونيـــة علـــى الحلقـــة البنزينيـــة وبالتـــالي تجعلهـــا أكثـــر اســـتعداداً للتفاعـــل مع النيوكليوفيلات .

تفاعـــــلات الفينـــولات :

لقد بينا سابقاً إلى أن مجموعة **OH–** في الفينولات تتصل بـــصورة مباشرة بالحلقة الأروماتية ، وإن مجموعة **OH–** لها تأثير قوي في تنـــشيط الحلقة البنزينية تجاه تفاعلات التعويض الاليكتروفيلية الأروماتية . وبسبب أن الرابطة الناتجة من ذرة كاربون Sp^2 هي أقوى من الـــروابط الناتجـــة مـــن كاربون Sp^3 فإن رابطة **C-O** في الفينولات ليست سهلة للكسر .

وعلى هذا الأساس فإن الفينولات سوف لا تعاني أياً مـــن تفـــاعلات $S_N{}^2$, $S_N{}^1$ أو تفاعلات الإزاحة كما تفعل الكحولات ، لهذا فأن أكثر تفاعلات الفينولات سوف تتمركز حول كسر رابطة **O-H** (بضمنها الحامـــضية) ، وتفاعلات التعويض في الحلقة الأروماتية .

تكوين الايثرات : تفاعل ويليامسون :

عملياً يمكن إجراء تفاعل ويليامسون لتحضير الايثرات من الفينولات وذلك من خلال مفاعلة هاليد الألكيـــل مـــع فينوكـــسيد الـــصوديوم ، أمـــا بالنسبة لتحضير ايثرات الميثيل للفينولات فإنه يمكـــن اســـتخدام كبريتـــات ثنائي ميثيل $[(CH_3)_2 \ SO_4]$ بدلاً عـــن هاليـــدات الميثيـــل الغاليـــة نـــسبياً وكما موضح بالمعادلة التالية :

RX

$$ArOH \xrightarrow{OH} ArO^- \begin{cases} \longrightarrow Ar - O - R + X^- \\ \xrightarrow{(CH3)2\ SO4} Ar - O - CH_3 + CH_3OSO_3^- \end{cases}$$

فينول　　　　　　　　　　　　　　　　　　انيسول

يسمى تفاعل تحضير الايثرات باستخدام هاليدات الألكيل مع أنيونات الفينولات أو الكحولات بتفاعل ويليامسون . في هذا التفاعل سيعمل أيون الفينوكسيد كعامل نيوكليوفيلي ويهاجم هاليد الألكيل أو الكبريتات ليزيح أيون الهاليد أو أيون الكبريتات وكما يتضح من التفاعلين التاليين :

$$C_6H_5OH + (CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5OCH_3 + CH_3SO_4Na$$

$$C_6H_5OH + BrCH_2C_6H_5 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5OCH_2C_6H_5$$

بروميد بنزيل　　　　　　　　　　ايثر فينيل بنزيل

وبصورة عامة ، وكما نعلم بأن لتحضير أي ايثر أليفاتي فإنه يوجد احتمالان لإمكانية استخدام المواد الأولية ، إلا إنه يجب تجنب استخدام هاليدات الألكيل الثنائية وذلك لأنها سوف تعاني تفاعلات الإزاحة بدل تفاعلات التعويض التي تؤدي إلى الايثر .

أما بالنسبة لتحضير ايثرات ألكيل أريل فإنه في هذه الحالة يوجد احتمال واحد لاستخدام المواد الأولية فمثلاً لتحضير ايثر فينيل ايثيل فإن الطريقة الوحيدة هي باستخدام فينوكسيد الصوديوم وبروميد الايثيل ولا يمكن إطلاقاً استخدام برومو بنزين وايثوكسيد الصوديوم وذلك لأن

البرومو بنزين لا يعاني من تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية وكما توضح المعادلات التالية :

$$C_6H_5-O^- + CH_3CH_2Br \xrightarrow{S_N2} CH_3CH_2O-C_6H_5 + Br^-$$

فينوكسيد الصوديوم   بروميد الايثيل   فينل ايثيل ايثر

$$CH_3CH_2O^- + C_6H_5-Br \longrightarrow \text{لا يتفاعل}$$

إلا إنه يوجد بعض الايثرات والتي يمكن تحضيرها بتفاعل ويليامسون من خلال استخدام الهالو بنزين المعوض والألكوكسيد وكما في المعادلة التالية :

$$C_6H_3(Cl)(NO_2)_2 + Na^{+\,-}OCH_3 \longrightarrow C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$$

2 ، 4 – ثنائي نترو كلورو بنزين   2 ، 4 – ثنائي نترو انيسول

تكوين الأستر : ترتب فريز :

من المعلوم أن الفينولات يمكن تحويلها إلى أسترات من خلال تفاعلها مع الأحماض الكاربوكسيلية أو مشتقاتها ، كلوريد الحامض أو الأنهيدريدات ومن المفروض أن يكون الطالب قد تعرف على هذه التفاعلات عند دراسة الأحماض الكاربوكسيلية . وفيما يلي بعض الأمثلة لهذه التفاعلات :

$$C_6H_5OH + C_6H_5COCl \xrightarrow{NaOH} C_6H_5-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

فينول   كلوريد البنزويل   بنزوات الفينيل

$$O_2N-C_6H_4-OH + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} O_2N-C_6H_4-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

بارا – نترو فينول　**انهيدريد الخليك**　**خلات بارا – نترو فينيل**

ولابد أن نتذكر أن كلوريدات الأحماض الأروماتية **(ArCOCl)** في أقل فعالية من كلوريدات الأحماض الأليفاتية **(RCOCl)** ، وعلى هذا الأساس ، فإنه لتحويل الفينولات إلى أسترات من خلال التفاعل مع كلوريدات الأحماض الأروماتية يجب إجراء التفاعل حسب طريقة شوتن – باومان **Schotten - Baumann** .

وهي التي تتضمن إضافة كلوريد الحامض على شكل دفعات مع إجراء التحريك الشديد أثناء الإضافة على محلول المركب الهيدروكسيلي المذاب بقاعدة ، ويستخدم لهذا الغرض ، محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي أو البيريدين . ويعتقد أن القاعدة المستخدمة هي ليست لمعادلة الحامض المتحرر فحسب بل لتنشيط التفاعل أيضاً .

ومن ميزات أسترات الفينولات إنها عند تسخينها مع كلوريد الألومنيوم ، فأن مجموعة الأسيل ستهاجر من ذرة الأوكسجين الفينولية (المتصلة لها أصلاً) إلى مواقع أورثو – وبارا – (بالنسبة لذرة الأوكسجين) .

وذلك شرط أن يكون هذان الموقعان غير معوضين بمجموعة ، معطية بذلك كيتونات أروماتية . ويسمى هذا التفاعل بترتب فريز ويستخدم بدل الأسيلة المباشرة للفينولات وكمثال لهذا الترتب تحضير المتماثلين التاليين .

O

$$\text{Phenol} \xrightarrow[\text{قاعدة}]{C_2H_5COCl} \text{Ph–O–CO–}C_2H_5 \xrightarrow[CS_2]{AlCl_3} \text{o-HO–}C_6H_4\text{–CO–}C_2H_5 + \text{p-HO–}C_6H_4\text{–CO–}C_2H_5$$

بروبيونات فينيل   اورثو – هيدروكسي بروبيوفينون
بارا – هيدركسي بروبيوفينون

ويتضح من بعض التفاعلات التي تم دراستها حركياً أن الترتب يتضمن توليد أيون الاسيليوم (**Acylium ion RCO⁺**) والذي يمكنه مهاجمة الحلقة الأروماتية كما يجري التفاعل بأسيلة فريديل – كرافتس .

<u>تفاعلات التعويض في حلقة الفينولات :</u>

لقد ذكرنا سابقاً أن مجموعة الهيدروكسيل المتصلة للحلقة البنزينية تعتبر واحدة من المجاميع المنشطة للحلقة تجاه التفاعلات الأليكتروفيلية التعويضية الأروماتية وإنها ذات تأثير توجيهي لمواقع اورثو – وبارا – وبهذا فهي تشبه مجموعة الأمينو ، وعلى هذا الأساس يمكن القول أن الفينولات من المركبات التي يجب التعامل معها بحذر خاصة في التفاعلات التعويضية الأروماتية .

ويرجع سبب هذه الفعالية ، وكما ذكرنا سابقاً بالنسبة للأنيلين ، إلى أن المركبات الوسطية هي ليست أيونات كاربونيوم بل هي أيونات اوكزنيوم مثل (أ) و(ب) :

$\oplus$OH, H, Y $\oplus$OH, H, Y

(أ)　　　　　　(ب)

والتي تكون فيها كل ذرة في الجزيئة (عدا الهيدروجين) قد أكملت النظام الإلكتروني الثماني ، وعليه فأنهما سيكونان أكثر استقراراً من أيونات الكاربونيوم وبهذا فأن تكوينهما سيكون أسرع من أيونات الكاربونيوم . أمـــا بالنسبة للهجوم على أيونات الفينوكسيد فأنه سيكون أكثر سرعة لأن التفاعـــل سيولد مركبات وسطية مستقرة (لا يوجد شحنات) مثل (جـ) و(د) :

O　H　Y　　　　O　H　Y

(ج)　　　　(د)

لذلك يمكن القول باختصار أن مجاميع OH– و O^-– لها تأثير منشط للحلقة من خلال دفع الإلكترونات للحلقة بالإضافة إلى العمـــل علـــى زيـــادة استقرارية المركبات الوسطية وبهذا فأن تكوينها سيكون أسهل من غيرها .

فمثلاً وجد بأنه عند معاملة الفينول أو الفينولات المعوضة مع محاليل البروم المائية سيؤدي إلى استبدال أية ذرة هيدروجين في مواقع أورثو – أو بارا – في الجزيئة وقد يحدث في بعض الأحيان ازاحـــة بعـــض المجـــاميع واستبدالها . كما في المعادلات التالية :

$$\text{OH, CH}_3\text{-benzene} + 2Br_2 \xrightarrow{\text{مذاب في الماء}} \text{Br, OH, CH}_3\text{, Br-benzene} + 2HBr$$

اورثو – كريزول　　　**4 ، 6 – ثنائي – برومو – 2 – مثيل فينول**

$$C_6H_4(OH)(SO_3H) + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr + H_2SO_4$$

OH / SO_3H + $3Br_2$ (مذاب في الماء) ⟶ OH, Br, Br, Br + $3HBr + H_2SO_4$

حامض – بارا – فينول سلفونيك   2 ، 4 ، 6 – ثلاثي برومو فينول

أما في حالة إجراء الهلجنة في مذيبات أقل قطبية مـن المـاء مثـل كلوروفورم أو رابع كلوريد الكاربون وعادة تجـرى فـي ثنـائي كبريتيـد الكاربون عند درجة صفر م° فأن التفاعل يتوقف عند حد الاستبدال الأولـي وكما في المعادلة التالية :

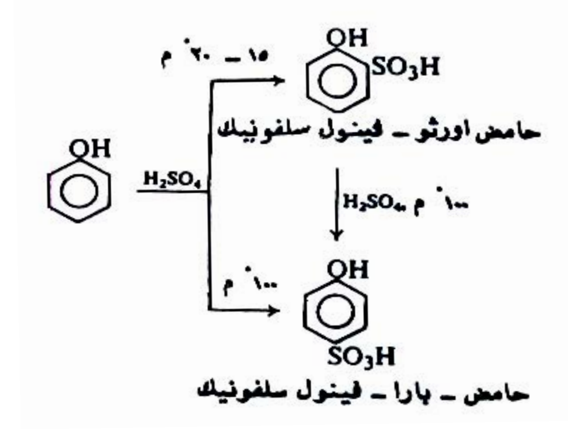
$$C_6H_5OH \xrightarrow{Br_2, CS_2, 0^\circ} p\text{-}BrC_6H_4OH + o\text{-}BrC_6H_4OH$$

OH ⟶ OH / Br + OH / Br

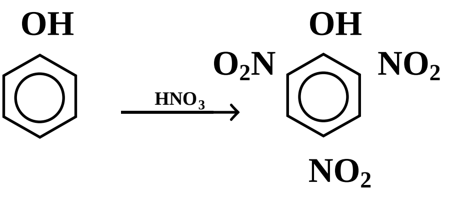
الناتج الرئيسي

أما بالنسبة لتفاعلات التعويض الأليكتروفيلية الأروماتية الأخرى مثل السلفنة ، النيترة ، الألكلة فأنه من الممكن إجرائها مع الفينولات . فلقد وجد أن سلفنة الفينول تعطي نواتج تعتمد كلياً على ظروف إجراء التفاعـل فعنـد درجات الحرارة الاعتيادية تحدث السلفنة في الموقع أورثو – .

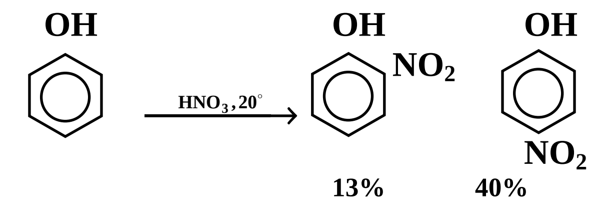
أما عند درجات حرارية عالية (100م°) فأن السلفنة تحـدث فـي الموقع بارا – لمجموعة الهيدروكسيل ، بالإضافة إلى ذلك فأن ناتج الـسلفنة عند درجات حرارية اعتيادية يتحول عند معاملته مع حامض الكبريتيك وعند درجات حرارية عالية إلى متماثلة البارا – وكما يوضح المخطط التالي :



ومن ناحية أخرى فأن نيترة الفينول تعتمد علـــى تركيـــز حـــامض النتريك المستخدم فعند استخدام الحامض المركز سيحدث نيتـــرة فـــي كـــل المواقع الأورثو – والبارا – الخالية بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل ، وأنـــه يحدث أكسدة لقسم من الفينول . أما عند إضافة حامض النتريك المخفف وعند درجات حرارية معتدلة فأنه سيحدث نيترة أحادية في مواقع أورثو – وبارا – وكما في المعادلات التالية :



2 ، 4 ، 6 – ثلاثي نترو فينول (حامض البكريك)



وبالنسبة إلى تحضير مركبات ألكيل فينول فأنه يمكن الوصول إلـــى ذلك من خلال الكلة فريديل – كرافتس للفينولات ، إلا إنه يجب التذكير بـــأن كمية النواتج لهذه التفاعلات غير جيدة .

والتفاعل الأخير الذي يمكـــن التطـــرق إليـــه فـــي هـــذا المجـــال والذي يؤكد على أن الفينولات فعالة جداً تجـــاه التفـــاعلات الأليكتروفيليـــة التعويضية هـــو إمكانيـــة تفاعلـــه مـــع حـــامض النتـــروز والـــذي يولـــد

أيون النتروزنيوم الضعيف ، لتكوين بارا – نتروزو فينول وبكميـــات جيـــدة كما بالمعادلة :

OH (فينول) $\xrightarrow[\text{7–8°م}]{NaNO_2, H_2SO_4}$ OH / NO

بارا – نتروزو فينول 80 %

تحضير الأحماض الفينولية : تفاعل كولب :

بناءاً علي أن مجموعة الهيدروكسيل من المجاميع المنـــشطة وبقـــوة للحلقة الأروماتية التي تتصل لها تجاه التفاعلات التعويـــضية الأليكتروفيليـــة الأروماتية فلقد وجد أنها تعاني من بعض التفاعلات المميزة والتي فيها يـــتم الحصول على بعض المركبات العضوية المهمة .

وإحدى هذه التفاعلات هو استبدال إحدى ذرات هيـــدروجين حلقـــة الفينول بمجموعة **COOH**- لتكوين الأحماض الفينولية وذلك عند معاملـــة فينوكسيد الصوديوم مع ثاني اوكسيد الكاربون عند درجات حراريـــة عاليـــة (150° م) . يسمى هذا التفاعل بتفاعل كولب وكما في تحـــضير حـــامض الساليسيليك من الفينول والذي يعد المادة الأولية في تحضير الأسبرين .

$C_6H_5O^- + CO_2 \xrightarrow{150°} $:ÖH / CO_2^- $\xrightarrow{H^+}$ OH / CO_2H

ايون الساليلات — حامض الساليليك

OH / CO_2H + $(CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}})_2O$ ⟶ $O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ / CO_2H + $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

حامض استيل ساليليك

(اسبرين)

" الأسئلـــــة "

1- اكتب تراكيب كل من المركبات التالية :

أ) 2 ، 4 – ثنائي نترو فينول . ب) هيدروكينون .

جـ) انيسول . د) حامض السالسيليك .

هـ) ميتا – كريسول . و) ساليسيلات الايثيل .

ز) حامض البكريك . ح) 2 – فينيل ايثانول .

2- رتب المركبات الكيميائية التالية حسب ازدياد حامضيتها ، موضحاً السبب في ترتيبك : فينول ، بارا – كلـورو فينـول ، بـارا – كريـسول ، هكسانول حلقي

3- يعّد بارا – نترول فينول 1000 مرة أقوى حامضية من الفينول . قـارن بين التراكيب الرزوناتية الواهبة لأيون بارا – نترو فينوكسيد مع أيـون الفينوكسيد .

واقترح بعد ذلك سبباً واحداً للحامضية العالية للبارا – تروفينول .

4- المـادة المقاومـة للأدغـال 2 ، 4 – **D** (حـامض 2 ، 4 – ثنـائي كلوروفينوكسي اسيتيك) .

وضح بالمعادلات كيف يمكنك تحضيرها من الفينول وحامض الاسيتيك .

5- وضح كيف يمكنك تحضير كل من المركبات التالية مبتدئاً من البنزين أو التولوين ، علماً أنه يمكنك استخدام أي عامل عضوي أو غير عـضوي شرط أن تذكره وظروف التفاعل .

أ) ميتا – برومو فينول . ب) 3 – برومو – 4 – ميثيل فينول .

جـ) 2 – برومو – 4 – ميثيل فينول.

د) 5 – برومو – 2 – ميثيل فينول.

هـ) 2 ، 4 – ثنائي نتروفينول . و) كحول اورثو – ميثوكسي البنزيلي .

ز) اورثو – برومو فينول . ح) بارا – ايزوبروبيل فينول .

6- أعط أسماء وتراكيب المواد العضوية الناتجة من تفاعل اورثو – كريزول مع كل من العوامل التالية :

أ- انهيدريد الخليك . ب- انهيدريد الفثاليك .

جـ- كلوريد الثايونيل د- حامض HNO_3 المخفف .

هـ- بروم مذاب في ماء . و- حامض الكبريتيك / 150°م .

ز- $NaOH, CO_2$ ، 125°م ، 5 ضغط جو .

ح- $CHCl_3$ ، قاعدة مذابة في ماء 70°م .

ط- حامض الخليك ، H_2SO_4 . ى- كبريتات الميثيل $H_2O, NaOH$

ك- برومو بنزين $H_2O, NaOH_6$.

ل- Ni , H_2 200°م ، 20 ضغط جو .

7- عند معاملة كوينون مجهول التركيب مع هيدروكسيل أمين فإنه سيعطي ناتجاً صيغته $(C_6H_5O_2N)$ وإنه مشابه لتراكيب الناتج المتكون من تفاعل الفينول مع حامض النتروز . ما هو رأيك في التركيب الحقيقي للكوينون ، وكيف يمكنك التأكد من ذلك .

8- مركب عضوي أ ، C_7H_8O لا يذوب في الماء ، HCl المخفف ولا بمحلول بيكاربونات الصوديوم المائي ، إلا إنه يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف .

وعند معاملة هذا المركب مع بروم مذاب في ماء فإنه يتحول وبسرعة إلى مركب عضوي له الصيغة $C_7H_5OBr_3$ ما هو رأيك في تركيب المركب أ ؟ وضح بالمعادلات .

9- وضح الخطوات التفصيلية للتحضيرات المختبرية لكل من المركبات الكيميائية التالية مبتدئاً بالمركبات المؤشرة إزاءها مع العلم إنه يمكنك استخدام أي من المركبات الاليفاتية والعوامل غير العضوية :

أ) 2 ، 4 – ثنائي فينول من كلورو بنزين .

ب) بارا – ثالثي بيوتيل فينول من الفينول .

جـ) 4 – أمينو – 1 ، 2 – ثنائي هيدروكسي بنزين من الكاتيكول .

د) 5 – ميثيل – 1 ، 3 – ثنائي هيدروكسي بنزين من التولوين .

10- أعط تراكيب المركبات التالية :

1- بارا – نتروفينول + $NaOH + C_2H_5Br$ مخففة ⟵ أ

أ+ $HCl + Sn$ ⟵ ب $C_8H_{11}ON$.

ب+ $HCl + NaNO_2$ + فينول بعد ذلك ⟵ جـ $H_{14}O_2N_2$.

جـ+ كبريتات الايثيل + $NaOH$ مخففة ⟵ د .

د+ $SnCl_2$ ⟵ هـ $C_8H_{11}ON$.

هـ+ كلوريد الاسيتيل ⟵ فيناستين (المادة المهدئة للآلام والخافضة للحرارة) .

2- فينول $^+$ $NaOH + ClCH_2CO_2H$ مخففة ،

بعد ذلك HCl ⟵ و $C_8H_8O_3$

و+ $SOCl_2$ ⟵ ز $(C_8H_7O_2Cl)$.

ز+ $AlCl_3$ ⟵ 3 – كومارانون $(C_8H_6O_2)$.

الباب العاشر
الألدهيــدات والكيتونــات

الباب العاشر

الألدهيدات والكيتونات

تحتوي الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل ، وتحتوي مجموعة الكربونيل على رابطة سيجا ورابطة باي وتتميز عن الرابطة المزدوجة في الألكينات أن الكربونيل مجموعة قطبية نظراً لوجود ذرة الأكسجين ذات السالبية الكهربية العالية والصيغة العامة للألدهيدات والكيتونات كما يلي :

$$\underset{\text{ألدهيد}}{R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - H} \qquad\qquad \underset{\text{كيتون}}{R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - R}$$

ومجموعة الكربونيل هي المجموعة الوظيفية لكل من الألدهيدات والكيتونات . ونلاحظ أن مجموعة الكربونيل في الألدهيدات تتصل بذرة كربون وهيدروجين وعادة ما تكتب الألدهيدات بالصيغة المكثفة وهذا يميزها عن الكحولات ذات الصيغة كما نلاحظ أن موقع مجموعة الكربونيل في الألدهيدات يكون في نهاية السلسلة .

أما في حالة الكيتونات فتتصل ذرة كربون مجموعة الكربونيل بذرتي كربون . وتوجد الألدهيدات والكيتونات في كثير من المركبات الطبيعية تكون لبعضها روائح زكية ومحببة .

كما أن لمجموعة الكربونيل ومشتقاتها المزايا البنائية الأساسية في الكربوهيدرات وبعض المركبات الطبيعية

مثـل الـصبغات والفيتامينـات والهرمونـات كمـا تـشترك فـي كثيـر من التفاعلات البيولوجية وتعتبر مواد أولية لتحضير سلـسلة لا نهايـة لهـا من المركبات العضوية .

الخـواص الطبيعيـة :

درجـة الغليـان :

تعتبر الألدهيدات والكيتونات مركبـات قطبيـة نظـراً لقطبيـة مجموعـة الكربونيل . وهذه الخاصية تعمل على إنشاء قوى تجاذب بين الجزيئـات أو ما يطلق عليه تجـاذب بـين الـشحنة الجزئيـة الـسالبة علـى أكـسجين مجموعة الكربونيل لجزئ والشحنة الجزئية الموجبة على كربون مجموعـة الكربونيل لجزئ آخر .

ولقوى التجاذب هذه أثراً مهماً ولكن دون ما تحدثه ظاهرة الرابطـة الهيدروجينية . ولذا فإن درجات غليان الألدهيدات والكيتونـات أعلـى مـن درجات غليان الألكانات المتساوية أو المتقاربة في الأوزان الجزيئية وأقل من درجات غليان الكحولات .

الذوبان في الماء :

تذوب الألدهيـدات والكيتونـات فـي المـاء بـدرجات متفاوتـة . ويعود هذا إلـى إنـشاء روابـط هيدروجينيـة مـع المـاء بـالرغم مـن عدم قدرتها على إنشاء مثل تلـك الـروابط فيمـا بينهـا . وتقـل الذائبيـة بازديـاد الأوزان الجزيئيـة وطـول السلـسلة الهيدروكربونيـة . وتذوب الألدهيدات والكيتونـات فـي المـذيبات العـضوية مثـل البنـزين والأثير وغير ذلك .

تسميـــة الألدهيـــدات :

لبعض الألدهيدات الأولية والتي تتكون من خمـــس ذرات كربـــون ، أسماء شائعة عرفت بها ولا تزال تستخدم . أما التسمية المنهجية فيتم بإضافة مقطع (آل) لنهاية اسم الألكان المشتمل على عدد ذرات الكربون مساو لما في السلسلة التي تبدأ بمجموعة الألدهيدات وتسمى ذرات مجموعات التفـــرع أبجدياً كما تعطي مجموعة الكربونيل رقم 1 كما بالجدول التالي :

الصيغة	التسمية الشائعة	التسمية المنهجية
HCHO	فورمالدهيد	ميثا نال
CH_3 CHO	اسيتا لدهيد	ايثا نال
CH_3 CH_2 CHO	بروبيو نالدهيد	بروبا نال
CH_3 CH_2 CH_2 CHO	بيوترالدهيد	بيوتا نال
Ph CHO	بنزا لدهيد	بنز الدهيد أو (فينيل ايثا نال)

$CH_3CH(CH_3)$-CH_2CHO

3 – ميثيل بيوتانال

$CH_3(CH_2)_2$-$CH(Br)$-$CH(CH_3)$-$CH(Cl)CH_2CHO$

5 – برمو – 3 – كلورو – 4 – ميثيل

(p-CH_3O-C_6H_4-CHO)

انيسالدهيد

(p-NO_2-C_6H_4-CHO)

بارانيترو بنزالدهيد

(o-HO-C_6H_4-CHO)

ساليسا لدهيد

تسميـــة الكيتونـــات :

تسمى الكيتونات بإضافة المقطع " ون " لاسم الألكان المقابل وتـــرقم السلسلة الكربونية بطريقة تعطي كربون الكربونيل أصغر رقم ممكن ويمكن أن تكون المجموعتين (**R**) اليفاتيتان أو أورماتيتـــان أو احـــدهما اليفاتيـــة والأخرى أروماتية كما يمكن أن تكون مجموعة الكربونيل جزء مـــن بنـــاء حلقي (كما في سايكلو هكسانون) .

وتستخدم الأسماء الشائعة في أحيان كثيرة كما يشار إلى أنها كيتونات بحيث تذكر المجموعتين على جانبي مجموعة الكربونيل ثم تـــضاف كلمـــة كيتون كما بالجدول التالي :

الصيغة	الاسم الشائع	الاسم الكيتوني أو الاشتقاقي	الاسم المنهجي
$CH_3\ COCH_3$	أسيتون	ثنائي ميثيل كيتون	بروبانون
$CH_3\ \overset{O}{\overset{\|}{C}}\ CH_2\ CH_3$		ايثيل ميثيل كيتون	بيوتانون
$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\ (\ CH_2\ )_2\ CH_3$		ميثيل بروبيل كيتون	2 – بنتانون
$CH_3\ CH_2\ \overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\ CH_3$		ثنائي ايثيل كيتون	3 – بنتانون
$PhCOCH_3$	اسيتوفيتون	ميثيل فينيل كيتون	فينيل ايثانون
PhCC h	بنزو فينون	ثنائي فينيل كيتون	ثنائي فينيل ميثانون
$C_6\ H_{10}\ O$	سايكلو هكسانون	سايكلو هكسانسا	يكلو هكسانون
$CH_3\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{\|}{C}H}}\ -\ \overset{O}{\overset{\|}{C}}\ -\ CH_2\ -\ \underset{\underset{Cl}{\|}}{CH}\ \underset{\underset{Ph}{\|}}{CH}\ CH_3$ 5 – كلورو – 2 – ميثيل – 6 – فينيل – 3 – هيتانون			$CH_3(CH_2)_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 2 – هكسانون

طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات :

تحضر الألدهيدات والكيتونات بعدة طرق منها :

1- أكسدة الكحولات :

عند أكسدة الكحولات الأولية فإنها تعطي الدهيدات :

$$CH_3\,CH_2\,OH \xrightarrow{[o]} CH_3\,CHO$$

ايثانول (كحول أولي)

وتستخدم العدية من الكواشف المؤكسدة مثل محلول حمضي لثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2\,Cr_2\,O_7$ أو برمنجنات البوتاسيوم المخففة $KMnO_4$ أو أكسيد الكروم في وجود حمض الخليك $CrO\,/\,AcOH$.

ويمكن للألدهيدات أن تتأكسد إلى الأحماض الكربوكسيل المقابلة فيما لو بقيت في محيط التفاعل لفترة طويلة أو استخدام كاشف مؤكسد قوي . وأما الكيتونات فتحضر بأكسدة الكحولات الثنائية :

$$CH_3-\underset{}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}H-CH_3 \xrightarrow{[o]} CH_3\,\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}CH_3$$

كحول ايسوبروبيل   **أسيتون**

2- انتزاع الهيدروجين حفزياً :

يمكن تحضير الألدهيدات أو الكيتونات على نطاق تجاري بانتزاع جزئ هيدروجين من الكحولات الأولية والثنائية على التوالي وذلك بتمرير بخار الكحولات على عوامل مساعدة مثل النحاس أو الفضة الساخنة عند درجة حرارة 300° م .

$$CH_3CH_2OH + Ag \xrightarrow{250^\circ} CH_3CHO$$

اسيتالدهيد

$$CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_3 + Cu \xrightarrow{300^\circ} CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

أسيتون

$$CH_3OH + Cu \xrightarrow[500-600^\circ]{O_2} HCHO + H_2O$$

3- تحلل الألكاينات المائي :

$$HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow{\overset{+}{H},\overset{++}{Hg}} \left[\underset{}{\overset{\overset{OH}{|}}{CH}} = \underset{\underset{H}{|}}{CH} \right] \longrightarrow CH_3CHO$$

اسيتلين   اسيتالدهيد

$$CH_3C \equiv CH + H_2O \xrightarrow{\overset{+}{H},\overset{++}{Hg}} \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

بروباين   أسيتون

$$Ph\,C \equiv CH + H_2O \xrightarrow{\overset{+}{H},\overset{++}{Hg}} \longrightarrow Ph^{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$$

اسيتوفينون

4- تفاعل الألكاينات مع الأوزان :

$$CH_3CH = CHCH_3 \xrightarrow[2)\,Zn/H_2O]{1)\,O_3} 2CH_3CHO + H_2O_2$$

اسيتالدهيد

$$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2 \xrightarrow[2)\,Zn/H_2O]{1)\,O_3} 2CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 + H_2O_2$$

أسيتون

$$\text{سايكلو هكسين} \xrightarrow[2)\,Zn/H_2O]{1)\,O_3} H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$$

سايكلو هكسين

طرق خاصة بتحضير الألدهيدات :

1- اختزال كلوريدات الأحماض :

تختزل كلوريدات الأحماض الكربوكسيلية بالهيدروجين في وجود عامل حفاز مثل البلاديوم مخففاً بكبريتات الباريوم . فمثلاً يختزل كلوريد البنزويل ليعطي بنزالدهيد :

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4} C_6H_5CHO + HCl$$

كلوريد البنزويل   بنزالدهيد

والعامل الحفاز له القدرة على التحكم في عملية التأكسد ووقفها عند مستوى الألدهيد .

2- تفاعل رايمر تايمان :

$$C_6H_5OH + CHCl_3 \xrightarrow[70^{\circ}]{NaOH\,/\,H^+} o\text{-}HOC_6H_4CHO$$

فينول   ساليسا لدهيد

3- <u>الأكسدة الجزئية لمشتقات بنزين الألكيلية :</u>

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[CrO_3]{Ac_2O} C_6H_5CH(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} PhCHO$$

بنزالدهيد

<u>طرق خاصة لتحضير الكيتونات :</u>

1- <u>تفاعل فريدل – كرافتس :</u>

يعتبر تفاعل فريدل كرافتس من الطرق الفاعلة والهامة لإدخال مجموعة أسيل $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ إلى حلقة أروماتية :

$$C_6H_6 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

كلوريد اسيتيل .... **اسيتوفينون**

كما يمكن الحصول على اسيتوفينون بتسخين أنهيدريد الخليك والبنزين مع كلوريد الألومنيوم اللامائي تحت مكثف راد . ويستخدم كلوريد البنزويل مع البنزين لتحضير البنزوفينون :

$$C_6H_6 + C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}C_6H_5$$

بنزو فينون

2- كواشف جرينيارد ومركبات أسيل :

تتفاعل كواشف جرينيارد مع بعض مركبات أسيل (بعناية كبيــرة) لتعطي كيتونات :

$$\underset{\text{استر}}{R\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR'} + R''MgX \xrightarrow{H^+} \underset{\text{كيتون}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R''} + R'OH$$

$$\underset{\text{كلوريد حمض}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl} + R'Mg \xrightarrow{H^+} \underset{\text{كيتون}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'} + MgXCl$$

3- تفكك أملاح الأحماض الكربوكسيلية بالتقطير الجاف :

يمكن أن تحضر الكيتونات المتماثلة بتسخين أملاح الأحماض . فمثلاً عند تمرير بخار حمض الخليك في أنبوب ساخن يحتوي على أكسيد الكالسيوم تتكون أسيتات الكالسيوم التي بدورها تتفكك بتأثير الحــرارة إلــى أســيتون وكربونات الكالسيوم :

$$2CH_3COOH + CaO \longrightarrow [\,CH_3CO\bar{O}\,]_2\overset{++}{Ca} \xrightarrow{300^\circ} CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 + CaCO_3$$

وتتفكك كربونات الكالسيوم عند درجة حرارة التفاعل العالية لتعطي أكسيد الكالسيوم الذي يدفع التفاعل من جديد . ويتم الحصول علــى ســايكلو بنتانون بتقطير أديبات الباريوم :

$$(CH)_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\;Ba^{++} \xrightarrow{300^\circ} \underset{\text{سايكلو بنتانون}}{\text{(C}_5\text{ ring)}=O} + BaO + CO_2$$

تفاعلات الألدهيدات والكيتونات :

تعتبر مجموعة الكربونيل من المجموعات الوظيفية النشطة كيميائيـــاً حيث أن لها تفاعلات كيميائية كثيرة ذات أهمية كبيرة في اصطناع الكثير من المركبات العضوية . ومن هذه التفاعلات :

1- التأكسد . 2- الاختزال . 3- الإضافة النيوكليوفيلية .

4- التفاعل مع مشتقات الأمونيا. 5- البلمرة .

6- تكاثف الدول وتفاعل كانيزارو . 7- تفاعلات الإبدال .

التأكســـــــد :

بالرغم من أن الألدهيدات والكيتونات لا تختلف كثيراً فـــي فعاليتهـــا الكيميائية بشكل عام فإن كل منها تختلف عن الأخرى في تفاعلات الأكسدة . فالألدهيدات سهلة التأكسد بينما الكيتونات يصعب أكسدتها مما يتطلب ذلك من كسر رابطة كربون – كربون .

أكســـدة الألدهيــــدات :

تتحول الألدهيدات عند أكسدتها بثنائي كربونات الصوديوم الحمضية إلى الأحماض الكربوكسيلية دون تغيير في الهيكل الكربوني :

$$\underset{\text{اسيتا لدهيد}}{CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}H} \xrightarrow{[o]} \underset{\text{حمض الخليك}}{CH_3COOH}$$

$$\underset{\text{بنزا لدهيد}}{C_6H_5CHO} \xrightarrow{[o]} \underset{\text{حمض البنزويك}}{C_6H_5COOH}$$

كما يمكن للألدهيدات أن تتأكسد حتى بواسطة كواشف مؤكسدة خفيفة مثل كاشف تولينز ومحلول فهلنج وكذلك محلول بندكت . وتعتبر هــذه مــن الاختبارات التي تميز الألدهيدات عن الكيتونات ويكون العنصر المؤكسد في كاشف تولينز هو أيون الفضة (Ag^+) وأيون النحاس (Cu^{++}) في كاشــف فهلنج وتتم الاختبارات الثلاثة في محاليل قاعدية .

<u>كاشــف تولينــز :</u>

تضاف كمية وافرة من محلول الأمونيا إلى محلول قاعدي لنيتــرات الفضة ليتكون محلول يحتوي على أيون $Ag(NH_3)_2^+$ الذي يعتبــر كاشــف مؤكسد خفيف .

وعند تسخين الدهيد في كاشف تولينز يختزل أيــون الفــضة إلــى فلز الفضة الذي يظهر على هيئة مــرآة علــى الجــدار الــداخلي لأنبوبــة الاختيار (النظيفة) .

$$RCHO + 2Ag(NH_3)_2^+ + 2OH^- \longrightarrow RCOO\overset{+}{H}_4 + 2Ag\downarrow + H_2O + 3NH_3$$

وتستخدم هذه الطريقة تجارياً لصناعة المرايا حيث ترســب الفــضة على سطح الزجاج عند استخدام الفورما لدهيد .

<u>اختبــــار فهلنــــج :</u>

محلول فهلنج عبارة عن محلول قلــوي لمعقــد كبريتــات النحــاس مع أيونات النترات والعامل المؤكسد هو أيــون النحــاس (Cu^{++}) وعنــد استخدام محلول فهلنج لأكسدة ألدهيد معــين فــإن أيــون معقــد النحاســيك يختزل إلى أكسيد النحاسوز وظهور هذا الراسب الأحمر البرتقالي إشارة إلى وجود مجموعة الألدهيد في الجزئ :

$$RCHO + 2\,Cu(OH)_2 + OH^- \longrightarrow RCO\bar{O}\overset{+}{Na} + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

راسب أحمر برتقالي

ويستخدم مثل هذا الاختيار إكلينيكياً للكشف عن الجلوكــوز فــي دم الإنسان .

$$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}(CHOH)_4CHO + \overset{++}{Cu} \xrightarrow{OH} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}(CHOH)_4COO + Cu_2O\downarrow$$

<u>**أكســدة الكيتــونات :**</u>

لا تتأكسد الكيتونات عند الظروف العادية . أما عند تــسخينها مــع كواشف مؤكسدة قوية مثل حمض النتريك المركز فإنهــا تعطــي أحمــاض كربوكسيلية بذرات كربون أقل من ذرات كربون الكيتون ذاته كما يلي :

$$CH_3CH_2CH_2 - \overset{\overset{O}{||}}{C}\ CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{حرارة}]{(O)} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \text{ أو } CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH \text{ أو } CH_3\text{-}COOH$$

$$\text{سايكلو هكسانون} \quad + \quad \xrightarrow{HNO_3 \text{ مركز}} HOOC(CH_2)_4COOH$$

سايكلو هكسانون   حمض اديبيك

<u>**تفاعــــل هالوفــــورم :**</u>

يتأكــــسد الأســــيتالدهيد والكيتونــــات التــــي تحتــــوي علــــى مجموعة ($RCOCH_3$) (أي ميثيل كيتونـــات) وكــذلك الكحــولات ذات الصيغة ($RCH - CH_3$) بواسطة الهالوجينات (الكلور أو البروم أو اليود)

في محلول **OH** قاعدي لتعطي ناتج هالوفورم (CHX_3) وإذا استخدم اليود يظهر اليودوفورم كراسب أصفر :

$$RCOCH_3 + 3I_2 \xrightarrow{4NaOH} RCOO^{-}Na^{+} + CHI_3\downarrow + 3NaI + 3H_2O$$

يودو فورم (راسب أصفر)

<u>الاختـــــزال :</u>

تختزل الألدهيدات أو الكيتونات بالهدرجة المحفزة أي نيكل في وجود الهيدروجين ، لتعطي كحولات أولية وثنائية على التوالي :

$$CH_3\,CHO + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3\,CH_2\,OH$$

ايثانول

$$CH_3COCH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3$$

2 – بروبا نول

وعند وجود رابطة كربون – كربون المزدوجة في الألدهيدات والكيتونات فيمكن اختبار الظروف المناسبة لاختزال مجموعة الكربونيل دون المساس برابطة كربون – كربون المزدوجة وذلك باستخدام الهيدريدات الفلزية مثل : $LiAlH_4$ أو $NaBH_4$ يتبع ذلك تحلل مائي .

$$CH_3\,CH = CH - \overset{\overset{O}{||}}{C}\,H$$

$$\xrightarrow{1)\ NaBH_4,\ 2)\ H_2O} CH_3CH = CH - CH_2OH$$

2– بيوتين –1 – أول

(كحولي أليل)

$$\xrightarrow{H_2\ /\ Ni} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

1– بيوتانول

(كحول أولي)

كما يمكن اختزال مجموعة الكربونيـــل ($C = O$) إلـــى مجموعـــة ميثلين (CH_2) بطريقتين :

أ- اختزال كليمنسن ، وفيه يستخدم ملغم الخارصين وحمض **HCl** .

ب- اختزال وولف – كيشنز الذي يستخدم هيدرازين هيدريت في محلول القاعدي :

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{NH_2NH_2 / OH^-} C_6H_5-CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Zn(Hg)HCl} C_6H_5-CH_2CH_2CH_2CH_3$$

1 – فينيل بيوتان

<u>الإضافة النيوكليوفيلية :</u>

بالإضافة إلى القطبية العالية لمجموعة الكربونيـــل وكـــذلك ســـهولة إزاحة الكترونات π الخاصة بها فإن مجموعـــة الكربونيـــل تهيـــئ مركـــزاً اليكتروفيلياً (ذرة كربون تحمل شحنة جزيئية موجبة) للتفاعل مع كواشـــف نيوكليوفيلية لتعطي نواتج إضافة :

$$R-\underset{R''}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} \longleftarrow :Z \longrightarrow R-\underset{R''}{\overset{O^-}{\overset{|}{C}}}-Z \xrightarrow{H_2O} R-\underset{R''}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-Z$$

وفي حالة استخدام كواشف نيوكليوفيلية ضعيفة مثل الماء والكحولات ، فعادة ما تحفز مثل هذه التفاعلات بحمض :

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R'' + H \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle +OH}{\|}}{C}-R'' \leftrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle OH}{\|}}{C}-R''$$

$$\xrightarrow{ZH} R-\underset{\underset{\displaystyle {}^{+}ZH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-R'' \xrightarrow{-H^{+}} R-\underset{\underset{\displaystyle Z}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-R''$$

وتعتبر تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية من أهم التفاعلات الخاصة بالألدهيدات والكيتونات . ونلاحظ أن تهجين ذرة كربون مجموعة الكربونيل في الألدهيدات أو الكيتون يتحول من Sp^2 إلى Sp^3 في الناتج ويكون معدل تفاعلات الألدهيدات أسرع من تفاعلات الكيتونات نظراً إلى الإعاقة الفراغية في الكيتونات .

1– إضافة الماء :

عند إضافة عناصر الماء إلى رابطة كربونيل في الألدهيدات أو الكيتونات يحصل على مركبات غير ثابتة :

$$CH_3\,CHO + H_2O \longrightarrow CH_3\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-H$$

ويستثنى من ذلك كلورال أو ثلاثي كلوراسيتالدهيد ليعطي ناتج ثابت يطلق عليه هيدرات كلورال :

$$Cl_3\,CCHO + H_2O \longrightarrow Cl_3\,C-CH\,(OH)_2$$

2– إضافة كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية :

تتفاعل الألدهيدات وميثيل كيتونات مع محلول مـــائي مـــشبع مـــن **($NaHSO_3$)** لتعطي أملاح كنواتج إضافة تنفصل من المحاليل :

$$CH_3\,CHO + NaHSO_3 \rightleftharpoons CH_3\,\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle SO_3^-\,Na^+}{C}}-H$$

$$CH_3\,CO\,CH_3 + NaHSO_3 \rightleftharpoons CH_3\,\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle SO_3^-\,Na^+}{C}}-H$$

ويمكن لهذه الأملاح أن تتميأ في وسيط حمضي أو قاعدي لتعطي ثانية مركبات الكربونيل . لذا فإن تكوين مثل هذه الأملاح ثم تميؤها تعتبـــر طريقة جيدة لتنقية مركبات الكربونيل وفصلها عن مركبات أخرى .

3– إضافة سيانيد الهيدروجين :

يضاف سيانيد الهيدروجين (أو سيانيد الصوديوم في وجود حمـــض الكبريتيك) إلى الألدهيدات والكيتونات لتعطي مركبات إضافة يطلق عليهـــا سيانو هيدرينات :

$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow \underset{\text{سالنيوهيدرين}}{CH_3\,\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CN}{C}}-H} \xrightarrow{H_2O/H^+} \underset{\text{حمض لكتيك}}{CH_3\underset{\displaystyle OH}{CH}COOH}$$

$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CN}{C}}–CH_3 \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_3-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}HCOOH$$

ويمكن تحويل مجموعة سيانو (أو سيانيوهيدرينات) بالتميؤ الحمضي أو القاعدي إلى مجموعة كربوكسيل ، أي تحويل سيانوهيدرينات إلى أحماض الفاهيدروكسي كربوكسيلية الهامة في كثير من الصناعات الكيميائية .

4- إضافة الإستيليدات :

تضاف الإستيليدات الفلزية إلى مركبات الكربونيل (طريقة مشابهة لإضافة كواشف جرينيارد) لتعطي الكوكسيدات وسيطة التي تتميأ بدورها لتعطي كحولات إستيلينية :

$$RC \equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow RC \equiv CNa$$

$$RC \equiv CNa + CH_3COCH_3 \longrightarrow RC \equiv C - \underset{OH}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$$

5- إضافة الكحولات :

تضاف الكحولات إلى الألدهيدات والكيتونات في وجود غاز **HCl** حيث يتكون نصف اسيتال في المرحلة الأولى ثم اسيتال بالنسبة للألدهيدات ونصف كيتال ثم كيتال بالنسبة للكيتونات :

$$RCHO + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R - \underset{OR''}{\overset{O-H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - H \overset{R'OH}{\rightleftharpoons} R - \underset{OR''}{\overset{OR''}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - H$$

نصف اسيتال — **اسيتال**

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R + R\,OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\underset{\underset{OR''}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-H \overset{R'OH}{\rightleftharpoons} R-\underset{\underset{OR''}{|}}{\overset{\overset{OR''}{|}}{C}}-H$$

كيتـــــــال

ويلاحظ أن التفاعلات تكون في حالة إتزان في جميع المراحل ، ولذا فإنه يمكن إستعادة الألدهيدات أو الكيتونات عند المعالجة بحمض مخفف .

ويمكن إستخدام كحول ثنائي الهيدروكسيل مثل جليكول إيثلين لحماية مجموعة الكربونيل في الدهيد أوكيتون عند إجراء تفاعل معين علـــى جـــزء آخر من الجزئي ، ثم تستعاد مجموعة الكربونيل بالتميؤ :

6- <u>إضافة كواشف جرينيارد</u> :

تضاف كواشف جرينيارد الألكيليـــة والأريليـــة إلـــى الألدهيـــدات والكيتونات في ظروف جافة لتعطي كحولات بأنواعهـــا الأوليـــة والثنائيـــة والثلثية :

$$R-\overset{\overset{O}{|}}{C}-R'' + R'''Mg\,X \xrightarrow{H^+} R-\underset{\underset{R'''}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-R''$$

<u>التفاعل مع مشتقات الأمونيا</u> :

عند تفاعل الألدهيدات والكيتونات مع الأمونيا فأنها تعطي مركبـــات يطلق عليها " أيمينات " تكون غير ثابتة (باستثناء عند استخدام الفورمالدهيد) وسرعان ما تتأثر بالماء لتعطي ثانيه الألدهيدات والكيتونات :

$$CH_3CH_2CHO+NH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2-\underset{|}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-NH_2 \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2CH=NH$$

H

لكــــن عنـــــد اســـــتخدام بعــــض مــــشتقات الأمونيـــــا للتفاعـــــل مـــع الألدهيـــدات وكيتونـــات فإنهـــا تتكـــون نـــواتج بلوريـــة ثابتـــة ذات درجات إنصهار مرتفعة .

تكاثف الدول :

تتكاثف الألدهيدات والكيتونات التي لها ذرات هيدروجين من نـــوع ألفا في وجود قاعدة قوية لتعطي نواتج تعرف بنواتج الدول (الدهيد أو كيتون كحولي) :

$$2CH_3\,CHO \xrightarrow{OH^-} CH_3\text{-}\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}H - CH_2\,CHO$$

بيتا هيدروكسي بيوتانال

ومثل هذه النواتج تفقد بسهولة جزئ ماء لتعطي مركبات غير مشبعة ألفا – بيتا تكون أكثر ثباتاً وأستقراراً :

$$CH_3\,\underset{\underset{OH}{|}}{C}H - CH2\,CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH = CH - \overset{\overset{O}{||}}{C} - H$$

2– بيوتينال

(مركب غير مشبع ألفا – بيتا)

تكاثف الدول المزدوج :

عند تكاثف جزيئي الدهيد (أو كيتون) أحدهما لدية ذرات هيدروجين من نوع ألفا والجزئ الآخر ليس لديه مـــن نـــوع ذرات هيـــدروجين ألفـــا (مثل البنزالدهيد) في وجود وسيط قاعـــدي فأنـــه يـــتم التفاعـــل ليعطـــي مركب غير مشبع ألفا – بيتا :

فمثلاً عند تكاثف الأسيتالدهيد والبنزالدهيد نحصل على سـيناMALدهيد

(وهو زيت القرفة) :

$$Ph\,CHO + CH_3\,CHO \xrightarrow{OH^-} PhCH = CH - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\;H + H_2O$$

سينا مالدهيد

<u>تفاعل كانيزارو</u> :

تتفاعل الألدهيدات التي ليس لها ذرات هيدروجين في محلول قاعدي مركز لتنتج مخلوطاً متساوٍ ومن كحول وملح حمض كربوكـسيلي المقابـل للألدهيد المستخدم ويعرف هذا بتفاعل كانيزارو مثال :

$$2\,Ph\,CHO \xrightarrow{60\%\,KOH} Ph\,CH_2\,OH + Ph\,COOK^+$$

بنزا لدهيد كحول بنزيل بنزوات البوتاسيوم

<u>تفاعل كانيزارو المختلط أو المزدوج</u> :

عند تفاعل نوعين من الألدهيدات التي ليس لها ذرات هيدروجين عند ظروف تفاعل كانيزارو (قاعـدة مركـزة) فإنهـا تتكـون كـل النـواتج الممكنة وإذا كان الفورمالدهيد هو أحد الألدهيدات المستخدمة فإن الناتج عادة ما يكون عبارة عن مخلوط من فورمات الصوديوم والكحول المقابل للألدهيد الأخر المستخدم وهذا ما نطلق عليه بتفاعل كانيزارو المختلط أو المزدوج أو المتصالب .

وحيـث أن الفورمالدهيـد يكـون قـابلاً للأكـسدة فـإن تفاعـل كـانيزارو المخـتلط يـصبح طريقـة مهمـة لتحـضير مختلـف أنـواع الكحولات الأروماتية مثال :

$$ArCHO + H\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow[\text{مركزه}]{OH^-} ArCH_2OH + HCOO^- Na^+$$

فورمات الصوديوم

<u>الفورمالدهيد</u> :

يتحول غـــاز الفورمالدهيـــد إلـــى محـــول مـــائي بتركيـــز 37% يسمي فورمـــالين ويكـــون علـــى هيئـــة هيـــدرات **$(HO - CH_2 - OH)$** وإذا ترك لفترة زمنية فيمكن له أن يتبلمر فيعطـــي ثلاثـــي اكـــسي ميثلـــين أو تربوكسان

$$3\ HCHO \longrightarrow \text{(CH}_2\text{–O)}_3 \text{ ring}$$

تربوكسان

وعند تبخيـــر الفورمـــالين علـــى حمـــام مـــائي ، يتكـــون مبلمـــر خطي يعرف باسم بارا فور مالدهيد : أو بـــارا فـــورم يكـــون ثابتـــاً عنـــد الظروف العادية :

$$n\ HO - CH_2 - OH \longrightarrow HO\ CH_2\ O \left[- CH_2O - \right] OCH_2OH$$

بارافورم

حيث تكون **n** = من 10 الي 100 ، ويـــستخدم فورمالدهيـــد أو تربوكسان كمصدر للفورمالدهيد حيث يتم الحـــصول عليـــه وقـــت الحاجـــة بالتسخين .

ويتبلمر أسيتالدهيد بوجود كمية حفزية من حامض الكبريتيك المركز ليعطي بارالدهيد كما يلي :

$$3\ CH_3CHO \longrightarrow$$ (cyclic trimer: ring of alternating CH and O, each CH bearing CH_3)

بارالدهيد

تفاعلات الإبدال على ذرات هيدروجين ألفا :

يمكن هلجنة (الكلور أو البروم) الألدهيدات أو الكيتونات التي لها ذرات هيدروجين ألفا (مثل الأسيتون) في وجود حمض أو قاعدة :

$$CH_3CHO + 2Cl_2 \xrightarrow{OH^-} CCl_3CHO$$

كلورال

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + Br2 \xrightarrow{OH^-} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2Br + HBr$$

بروموا سيتون

تفاعلات الإبدال على مجموعة الكربونيل :

تتفاعل الألدهيدات أو الكيتونات مع خامس كلوريد الفوسفور حيث تستبدل ذرة الأكسجين بذرتي هالوجين لتتكون هاليدات ثنائية توأمية :

$$CH_3CHO + PCl_5 \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-H + POCl_3$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH + PCl_5 \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-CH_3 + POCl_3$$

" الأسئلـــــة "

1) أكتب الصيغ الكيميائية للمركبات التالية ؟

أ) أسيتون ب) بنزالدهيد جـ) أسيتوفينون

د) سينامالدهيد هـ) 4 – ميثيل بنتانال و) بنزوفينون

ز) 2– بيوتينال حـ) 3– ميثيل – 2– بنتانون

ط) ميثيل ايسوبيوتيل كيتون

ي) 4– ميثيل 3– بنتين –2– ون . ك)3 – هيدروكسي بنتانال

ل) ثنائي بنزيل كيتون

2) أكتب نواتج وكذلك الأسماء ، تفاعلات فينيل إيثانال مع الكواشف التالية ؟

أ– محلول بندكت . ب – كرومات البوتاسيوم الحمضية.

جـ– برمنجنات البوتاسيوم البادر .

د– برمنجنات البوتاسيوم الحمضية مع التسخين .

هـ– الهيدروجين / النيكل . و– بوروهيدريد الصوديوم .

ز– بروميد فينيل مغنسيوم ثم الماء . حـ– سيانيد الصوديوم الحمضية .

ط– هيدروكسيد أمين . ي– إيثانول / غاز **HCl** .

3) إبتداء من بروبانال وضح بالمعادلات طريق تحضير المركبـــات التاليـــة بأستخدام الكواشف المطلوبة :

أ– 1 – بروبانول . ب– حمض بروبانويك .

جـ– 1 – فينيل – 1– بروبانول . د– ميثيل إيثيل كيتون .

هـ– بروبانوات البروبيل . ز– 2– ميثيل –3 – بنتانول .

4) أكمل التفاعلات التالية وأكتب أسماء النواتج :

1) $(CH_3)_2\ C = CH\ CH_2\ CH_3\ +\ O_3 \xrightarrow[H_2O]{Zn}$

2) $CH_3\ CH_2\ C\ (Cl)2\ CH_3\ +\ KOHaq \longrightarrow$

3) $C_6\ H_6\ +\ CH_3\ CH_2\ COCl \xrightarrow{AlCl_3}$

4) $C_6\ H_5\ CHO\ +\ HCN \xrightarrow[\Delta]{H_2O/H^+}$

5) $CH_3\ CH_2\ CO\ C_6\ H_5\ +\ CH_3\ OH \longrightarrow$

6) $C_6\ H_5\ CHO\ +\ CH_3\ Mg\ Br \xrightarrow{H^+}$

7) $C_6\ H_5\ CO\ C_6\ H_5\ +\ CH_3\ CH_2\ Mg\ Br \xrightarrow{H^+}$

8) $C_6\ H_5\ CH_2\ CHO\ +\ Cl_2 \longrightarrow$

9) $CH_3\ CH_2\ CHO\ +\ NH_2\ NH_2 \longrightarrow$

10) $=O + NaBH_4 \xrightarrow{H_2O}$

11) $CH_3\ CHO\ +\ 2\ CH_3\ CH_2\ OH \overset{H+}{\rightleftharpoons}$

12) $=O\ +\ H_2O \xrightarrow{H^+}$

13) $=O\quad NH_2\ CH\ (CH_3)_2 \longrightarrow$

5) مبتدأ من سايكلو بنتانون وأية كواشف أخرى وضــح كيفيــة تحــضير المركبات التالية :

أ) سايكلو بنتانول . ب) كلو سايكلو بنتان .

جـ) حمض سايكلو بنتايل كربوكسيليك . د) سايكلو بنتين .

هـ) سايكلو بنتايل بنتايل بنتانول . و) 2– سايكلو بنتايل أيتانول.

ز) 1–إيثيل – 1 – سايكلو بنتانول. حـ) سايكلو بنتيل كلورومثيان.

ط) فورميل سايكلو بنتان . ي) 1– أفينيل سايكلو نبيين .

ك) 1– أفينيل–1–سايكلو بنتانول. ل)1.1–ثنائي أيثوكسي بنتان.

6) باستخدامك لألدهيد أو كيتون وكاشف جرينيارد وضح طريقـــة تحـــضير المركبات التالية :

أ) 1- فينيل – 1 – إيثانول (بطريقتين) .

ب) 2- بنتانول (بطريقتين) .

جـ) 2- إيثيل – 2 – بنتانول (بثلاث طرق مختلفة) .

د) 1 – بيوتانول . هـ) 2 – بنزوفينون .

و) 2- بروبانول . ز) هكسانول .

حـ) 2 – ميثيل – 2 – بروبانول .

الباب الحادي عشر
الأحماض الكربوكسيلية

البــــاب الحادي عشـــر

الأحماض الكربوكسيلية

تتميز الأحماض الكربوكسيلية بأنها أقوى الأحماض العضوية . كمـــا تسمى بالأحماض الدهنية كون الحصول عليها من تميؤ الـــدهون والزيـــوت ممكناً والفرد الأولي من الأحماض هو حمض فورميك .

ويطلق على هذه المركبات بالأحماض الكربوكـــسيلية أو الأحمـــاض الاليفاتية أحادية القاعدة لاحتوائها على مجموعة كربوكسيل واحدة والـــصيغة العامة للأحماض الكربوكسيلية **R – COOH** .

وتصنف الأحماض الكربوكسيلية حسب عدد مجموعات الكربوكسيل:

1- أحماض أحادية القاعدة **Monocarboxylic Acids**

2- أحماض ثنائية القاعدة **Dicarboxylic Acids**

3- أحماض ثلاثية القاعدة **Tricarboxylic Acids**

تسمية الأحماض الكربوكسيلية

تعتبر الأحماض الكربوكسيلية على أنها مشتقات الكائنات المقابلـــة ، فتختار أطول سلسلة كربونية متصلة بها مجموعة الكربوكسيل فيضاف مقطع " ويك " الدالة على مجموعة الكربوكسيل إلى جزئ الالكان المقابل ويـــسبق ذلك كلمة حمض .

وعند وجود ذرات أو مجموعات تفرع على السلسلة الكربونية فيشار إليها وإلى مواقعها باستخدام الأرقام ابتداءاً بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل

أو باستخدام الحروف اليونانية (ألفا وبيتا وجاما) ابتداءاً مـــن ذرة كربـــون رقم 2 أي الكربون المجاور لمجموعة الكربوكسيل . كما يلي :

$$\begin{array}{ccccccccccc} & \sigma & & \gamma & & \beta & & \alpha & & O & \\ & | & & | & & | & & | & & | & \\ - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - OH \\ & | & & | & & | & & | & & | & \\ & 5 & & 4 & & 3 & & 2 & & 1 & \end{array}$$

وتسمى الأحماض الكربوكسيلية الاروماتية كمشتقات للهيدروكربونات الاروماتية الأساسية بتغيير نهايـــة اســـم الالكـــان إلـــى " ويـــك " : فمـــثلاً يسمى الحمض المشتق من البنزين حمض بنزويـــك ، كـــذلك عنـــد وجـــود ذرة أو مجموعة على الحلقة فيشار إليها كما هو الحال بالنـــسبة للمركبـــات الاروماتية . كما يلي :

COOH COOH COOH

OH

NO_2

حمض بنزويك **حمض ساليسيليك** **حمض ميتا نيترو**

حمض 2– هيدروكسي بنزويك **بنزويك**

<u>خواص الأحماض الكربوكسيلية</u>

الأحماض الكربوكسيلية مركبات قطبية لاحتوائها على ثلاثة روابـــط قطبية ، ففي حمض الخليك مثلاً : نرى شحنة جزئية سالبة على كـــل مـــن أكسجين مجموعة الكربونيل وأكسجين مجموعة الهيدروكسيل ، كما نلاحـــظ وجود شحنة جزئية موجبة على كـــل مـــن كربـــون مجموعـــة الكربونيـــل وهيدروجين مجموعة الهيدروكسيل .

والأحماض الكربوكسيلية التسعة الأولى سوائل ذات روائح نفاذة ، وأبسطها حمض الفورميك الذي يتميز بطعم لاذع وهو احد المكونات للسعات النحل . أما حمض الخليك فيضفي على الخل لذعته ورائحته المميزتان .

ويكون حمض بيوتانويك المسبب في رائحة الزبدة المتعفنة ، أما حمض اللكتيك فيتكون عند تخثر الحليب وكذلك نتيجة إجهاد العضلات بالإضافة إلى انه يكون ناتج عن التحلل البكتيري للسكروز الذي تقوم به بعض الكائنات في اللثة والأسنان .

$$CH_3\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,COOH$$

حمض لكتيك (حمض ألف هيدروكسي بروبيونيك)

أما حمض هكسانويك فله رائحة شعر الماعز وإفرازاته ، أما الأحماض التي تحتوي على عشر ذرات كربون فأكثر فهي مواد شمعية ولا تتميز بروائح معينة .

<u>حمض الفورميك :</u>

حمض الفورميك هو المكون الأساسي لإفرازات النحل والنمل ، وهو الذي يسبب احمراراً الجلد عند لسعه بواسطة النحل أو النمل . ويحضر حمض الفورميك تجارياً بتسخين غاز أول أكسيد الكربون مع هيدروكسيد الصوديوم ويتبع ذلك التميؤ .

$$CO_2 + Na\,OH \xrightarrow[P]{150^\circ} HCOONa \xrightarrow{H^+} HCOOH$$

ويتميز حمض الفورميك دون غيره من الأحماض الأخرى بأن لديه مجموعة الدهيد ومجموعة كربوكسيل ولذا فأنه من غير المستغرب أن

لحمض الفورميك بعض الخواص لا تتميز بها الأحماض الأخرى . فحمــض الفورميك كاشف مختزل قوي .

$$HCOOH + Ag_2O \longrightarrow H_2O + CO_2 + 2\,Ag$$

كما يمكن لحمض فورميك أن يفقد جزئ ماء عند معالجته بحمــض الكبريتيك ، أو أن يفقد جزئ CO_2 عند تسخينه .

$$CO + H_2 \xleftarrow{50^\circ} HCOOH \xrightarrow{H^+} H_2O + CO$$

ويعكس الأحماض الأخرى فإن حمض الفورميك لا يمكنه أن يعطي كلوريد حمض لقلة ثبات الكلوريد :

$$HCOOH \xrightarrow{PCl_3} \left[H\overset{\overset{\Large O}{||}}{C} - Cl \right] \longrightarrow HCl + CO$$

<u>الذائبيـــــة :</u>

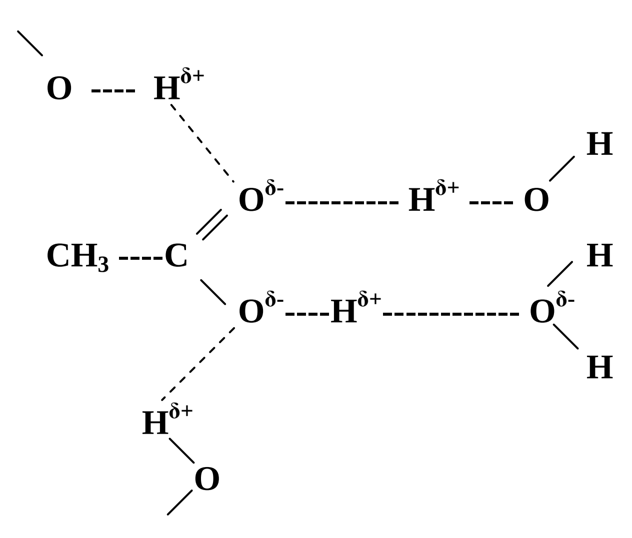
تمتزج الأحماض الكربوكسيلية وبالذات الأربعة الأولى امتزاجاً تامـــاً في الماء ، ثم تقل الذائبة بعد ذلك نتيجة لكبر الجــزء الهيــدروكربوني فـــي الحمض ، كما تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الاليفاتية والاروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطـــي أمـــلاح الصوديوم .

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + H_2O + CO_2$$

<u>الرابطة الهيدروجينية :</u>

يرجع ذوبان الأحماض الكربوكسيلية الثلاثة الأولى في الماء إلى قدرة هذه الأحماض على إنشاء روابط هيدروجينية مع الماء من خـــلال أكـــسجين مجموعة الكربونيل ومجموعة الهيدروكسيل .



كما أن مثل هذه الظاهرة في الأحماض التي من خلالها يرتبط جزيئي حمض في نظام حلقي (وكأن للحمض وزن جزيئي مضاعف) تفـسر لنـــا ارتفاع درجات غليان هذه الأحماض التـــي تفـــوق حتـــى درجـــات غليـــان الكحولات المتقاربة في الأوزان الجزيئية .

التأيــــن :

تتأين الأحماض الكربوكسيلية جزئياً في الماء :

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

وتكون قيمة ثابت التأين فـــي حـــدود 10^{-5} . وتتفـــوق الأحمـــاض الكربوكسيلية على الكحولات والفينولات وذلك بمقارنة الايونات الناتجة مـــن تأين الأحماض والكحولات والفينولات :

$$CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + H^+$$

ففي أيون الكوكسيد تتركز الشحنة السالبة علي ذرة أكسجين واحدة . أما في أيون الكربوكسلات فتتوزع الشحنة السالبة على ذرتي أكسجين مما يضفي ثباتاً خاصاً على الأيون ، ويكون الدافع لتأين الحمض أي زيادة حامضيته .

وقد أوضحت نتائج الأشعة السينية أن أيون كربون يوجد كهجين وذلك من خلال قياس الروابط في حمض الفورميك وفورمات الصوديوم ففي الملح نرى روابط مختلفة أطوالها ، بينما نجد قيمة واحدة لرابطتي كربون – أوكسجين وهي قيمة وسط بين رابطة كربون أكسجين المفردة والمزدوجة .

وفيما يلي جدول يوضح خواص بعض الأحماض الكربوكسيلية كما يلي :

خواص بعض الأحماض الكربوكسيلية

الصيغة	الاسم	درجة الانصهار (°م)	درجة الغليان (°م)	الذائب في الماء جرام	التأين $x\ 10^{-5}$
$HCOOH$	حمض ميثانويك	8	160	∞	17.7
CH_3COOH	حمض ايثانويك	16	118	∞	1.76
CH_3CH_2COOH	حمض بروبانويك	−21	141	∞	1.34
$CH_3(CH_2)_2COOH$	حمض بيوتانوويك	−6	164	∞	1.54
		−34	187	5	1.52
$CH_3(CH_2)_4COOH$	حمض هكسانويك	−3	205	1	1.31

C_6H_5COOH	حمض بنزويك	122	250	0.3	6.45
$P\text{-}CH_3C_6COOH$	حمض بارا تولويك	180	275	0.03	4.30

أملاح الأحماض الكربوكسيلية

تضاف أملاح بعض الأحماض الكربوكسيلية كمواد حافظة إلى كثير من الأطعمة المعلبة حيث تعمل هذه الأملاح على منع وإعاقة نمو البكتريا .

$$C_6H_5COONa$$

بنزوات الصوديوم

$$(CH_3\ CH_2\ COO^-)_2Ca^{++}$$

اسيتات الكالسيوم

$$HOOC - CH(NH_2)(CH_2)_2COONa$$

جلوتومات أحادي الصوديوم

كما تستخدم بعض أملاح الخارصين والكالسيوم في بعض البـــودرة الخاصة بالأطفال .

$$[CH_3\ (CH_2)_9COO]_2\ \ Zn^{++}$$

انديكيليت الخارصين

طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية :

تحضر الأحماض الكربوكسيلية بإحدى الطرق التالية :-

1- أكسدة الكحولات الأولية أو الالدهيدات :

تتأكسد الكحولات الأولية أو الالدهيدات باستخدام العديد من الكواشف المؤكسدة لتعطي الأحماض .

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

كحول ايثيلي **اسيتا لدهيد** **حمض الخليك**

2- أكسدة الطولوين :

تتأكسد مجموعة الالكيل المتصلة بحلقة اروماتية في وجود محلول حمضي لبرمنجنات البوتاسيوم دون المساس بالحلقة ذاتها ، ومهما كان نوع مجموعة الالكيل أو طولها فإنها تتأكسد مخلقة ورائها ذرة الكربون المتصلة بالحلقة لتعطي حمض البنزويك كناتج نهائي .

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH \xleftarrow{[O]} C_6H_5CH(CH_3)_2$$

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH$$

ومن تفاعلات التأكسد الهامة صناعياً أكسدة سايكلوهكسانول وبارازيلن التي تستخدم نواتجهما في صناعة نيلون – 66 ونسيج بولي استر المعروف بـ " دكرون " على التوالي :

$$C_6H_{11}OH \xrightarrow[HNO_3]{[O]} HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

سايكلو هكسانول **حمض هكسان ديويك (حمض اديبيك)**

$$CH_3-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow{[O]} HOOC-C_6H_4-COOH$$

بارا زايلين **حمض تير فثاليك**

3- أكسدة الالكينات :

الالكينات ثنائية أو ثلاثية التفرع يمكن أن تتأكسد باستخدام كرومات البوتاسيوم أو الأوزون ، لتعطي أحماض كربوكسيلية :

$$CH_3\ CH = CHCH_3 \xrightarrow{[O]} 2CH_3\ COOH$$

2 – بيوتين

بينما يعطي في – ميثيل –2– بنتين عند الأكسدة أسيتون وحمض بروبانويك :

$$(CH_3)_2\ C{=}CH{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3COCH_3{+}CH_3CH_2COOH$$

بينما أكسدة سايكلوهكسين تنتج عن كسر الرابطة المزدوجة لتعطي ناتج واحد فقط وهو حمض اديبيك .

$$\text{cyclohexene} + Cr_2\ O_7^{=} \xrightarrow{H^+} \text{HOOC}(CH_2)_4\text{COOH} + Cr^{+++}$$

حمض اديبيك

4– <u>من أملاح الأحماض :</u>

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية البسيطة بإضافة حمض الكبريتيك إلى الملح لحمض ، ثم يقطر المخلوط ، وتحضر الأحماض الكبيرة بإضافة حمض الكبريتيك إلى محلول مائي للملح ثم يستخلص الحمض بمذيب عضوي مثل ايثيل ايثر أو مذيب آخر .

$$2CH_3\ COONa \xrightarrow{H_2SO_4} 2CH_3\ COOH + Na_2SO_4$$

5– <u>تميؤ البنزيلات العضوية :</u>

تتميأ النيتريلات أو سيانو الكانات في وسط حمضي أو قاعدي لتتحول إلى أحماض الكربوكسلية .

$$R - C \equiv N \xrightarrow[\text{حرارة}]{H_2O / H^+} RCOOH + NH_4^+$$

$$R - C \equiv N \xrightarrow[\text{حرارة}]{H_2O / H} RCOO^- Na^+ + NH_3$$

$$R - X \xrightarrow{NaCN} R - C \equiv N$$

وعند استخدام قاعدة فأنه يتم الحصول على ملح الحمض الذي يحول إلى الحمض بإضافة حمض **HCl** . ويلاحظ أن الأحماض التي تحضر بهذه الطريقة يزيد طول سلسلتها الكربونية بذرة كربون واحدة عن هاليد الالكيـــل التي حضرت أصلاً منه .

$$C_6H_5-CH_2\,OH \xrightarrow{HCl} C_6H_5-CH_2\,Cl \xrightarrow{NaCN} C_6H_5-CH_2\,CN \xrightarrow[\text{حرارة}]{H_2O / H^+} C_6H_5-CH_2COOH$$

حمض فينيل ايثانويك

6- تفاعلات مركبات جرينيارد مع الثلج الجاف :

يضاف محلول ايثيري لكاشف جرينيارد إلى الثلج الجـــاف **(CO_2)** يتبع ذلك تميؤ لنحصل على أحماض كربوكسيلية .

$$RMgX + CO_2 \longrightarrow [\ RCOOMgX\ ] \xrightarrow{H_2O} RCOOH + Mg(OH)X$$

$$CH_3CH_2CH_2\,Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر}} CH_3CH_2CH_2\,MgCl \xrightarrow{CO_2}$$

$$CH_3CH_2CH_2\ COOH \xleftarrow{H^+} CH_3CH_2CH_2\ COOMgCl$$

$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{\text{ايثر}} C_6H_5MgBr \xrightarrow{CO_2} C_6H_5COOMgBr$$

$$C_6H_5COOH \xleftarrow{H^+} C_6H_5COOMgBr$$

حمض بنزويك

ويلاحظ أن الحمض النـــاتج بهــذه الطريقــة شــأنه شــأن تميــؤ النيتريلات يحتوي على ذرة كربون أكثر من كاشف جرينيارد .

7- تميؤ الاسترات :

عند غليان استر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي لحمض ونجد أنه عند معالجته يحمض **HCl** مخفف يعطـــي الحمض الكربوكسيلي :

$$CH_3\ COOCH_2 + NaOH \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3\ COONa + CH_3\ CH_2\ OH$$

اسيتات الصوديوم   كحول ايثيلي

$$CH_3\ COONa + HCl \longrightarrow CH_3\ COOCH_2 + NaCl$$

حمض الخليك

8- تميؤ الزيوت والدهون :

يمكن تميؤ الزيوت والدهون بواسطة هيدروكسيد الصوديوم لتعطي أحماض كربوكسيلية ذات سلاسل طويلة .

$$\begin{array}{l} CH_2\,O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}R \\ | \\ CH\,O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{–}R + 3NaOH \longrightarrow \\ | \\ CH_2\,O\,\underset{\underset{O}{\|}}{C}\;R \end{array} \begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CH\text{ - }OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + 3\,RCOO^-Na^+ \xrightarrow{H^+} 3RCOOH$$

<u>**تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :**</u>

تحتوي مجموعة الكربوكسيل على مجموعة كربونيل ومجموعة هيدروكسيل ، وتتأثر احدهما بالأخرى . فتفاعلات الأحماض الكربوكسيلية مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم تكون كما يلي :

$$CH_3\,COOH + NaOH \longrightarrow CH_3\,COONa + H_2O$$

أما عند تفاعل الأحماض الكربوكسيلية بانشطار وإزاحة مجموعة الهيدروكسيل فيتضمن هجوم نيوكليوفيلي يتبعه تفاعل حذف (أي أنها تفاعلات إبدال) بينما تكون في الالدهيدات والكيتونات تفاعلات إضافة .

<u>**التفاعل مع هاليدات الفوسفور والكبريت :**</u>

تستخدم عدة كواشف لتحضير كلوريدات الأحماض من الأحماض الكربوكسيلية كما يلي :

PCl_3 PCl_5 PCl_2

كلوريد ثيونيل **خماسي كلوريد الفوسفور** **ثلاثي كلوريد الفوسفور**

$$C_6H_5COOH + SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5COCl + SO_2 + HCl$$

كلوريد البنزويل

وعادة ما يفضل استخدام كلوريد ثيونيل لسهولة التخلص من النواتج الجانبية الغازية مثل HCl , SO_2

تحويل الأحماض الكربوكسيلية إلى اميدات :

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع النشادر لتعطي أملاح امونيوم في المرحلة الأولى التي تعطي اميدات عند تسخينها :

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4 \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3CONH_2$$

التحول إلى أسترات

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو **HCl** الغازي لتعطي أســترات ، والأخيــرة مركبات لأغلبها روائح محببة وعادة ما نستخدم كنكهات في كثير من أنــواع العصير المختلفة .

التفاعل العام :

$$RCOOH + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR' + H_2O$$

حمض كربوكسيلي **كحول** **استر**

$$C_6H_5COOH + CH_3OH \rightleftharpoons C_6H_5COOCH_3 + H_2O$$

بنزوات ميثيل

ويلاحظ أن الاسترة تفاعل عكسي ولذا ومن أجل دفع الاتزان نحو اليمين فتستخدم كمية وافرة من الكحول أو إزاحة الماء الناتج من محيط التفاعل .

<u>التحول إلى انهيدريدات :</u>

يمكن لجزيئي حمض كربوكسيلي عند تسخينها فقد جزيئ ماء (في وجود خماسي أكسيد الفوسفور) لتعطي انهيدريد :

$$RCOOH + HOOCR' \xrightarrow{\text{حرارة}} RCOOCOR' + H_2O$$

$$2CH_3\,COOH \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C} - O - \overset{\overset{O}{||}}{C} - CH_3 + H_2O$$

انهيدريد الخليك

ويمكن الحصول على انهيدريد متماثل أو غير متماثل اعتماداً على الحمض أو الأحماض المستخدمة .

<u>اختزال الأحماض الكربوكسيلية :</u>

تختزل الأحماض الكربوكسيلية وتتحول إلى الكحولات الأولية المقابلة باستخدام هيدريد ليثيوم الومنيوم ($LiAlH_4$) عند درجة حرارة منخفضة ، بعد التميؤ :

$$4RCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} (RCH_2O)_4\,AlLi \xrightarrow{H_2O} 4RCH_2OH + LiOH$$

$$°1 \text{ كحول} + Al(OH)_3$$

وتعتبر هذه الطريقة من أفضل الطرق لاختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية .

هلجنة الأحماض الكربوكسيلية :

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي على ذرات هيـــدروجين من نوع ألفا مع الكلور أو البروم في وجود بعض العوامـــل الحفـــازة مثـــل الفوسفور لتعطي أحماض هالوجينية .

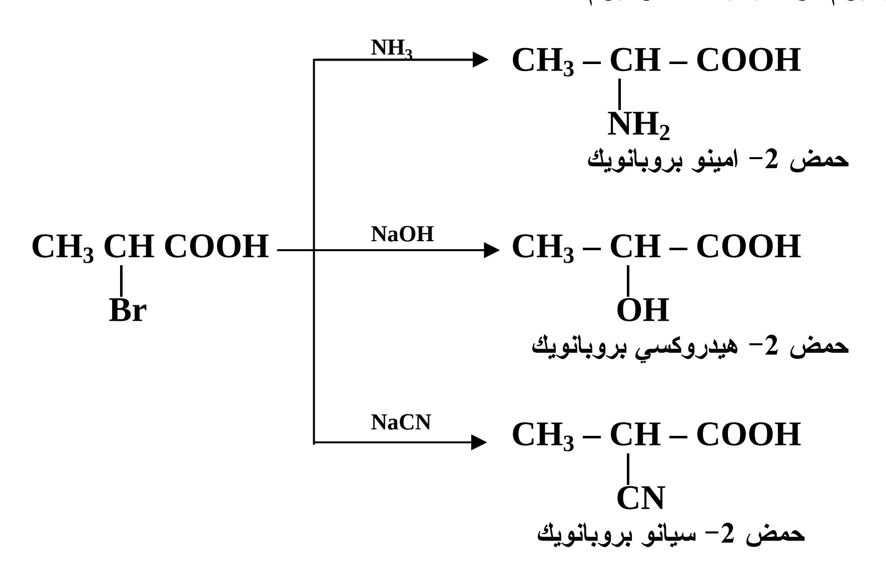
$$CH_3\,CH_2\,COOH + Br_2 \xrightarrow{P} CH_3\,CH(Br)\,COOH$$

حمض 2− برومو بروبانويك

$$CH_3\,CH_2\,COOH \xrightarrow{Cl_2 / P} CH_3\,CH(Cl)\,COOH$$

حمض 2− كلورد بروبانويك

يسمى هذا بتفاعل فولهارد . ويستفاد مثل هذا التفاعل فـــي تحويـــل أحماض ألفا الهالوجينية إلى مشتقات أخرى بتفاعلها مع الامونيا وهيدروكسيد الصوديوم أو سيانيد الصوديوم :



وقد يستمر تفاعل الهالوجين مع حمض كربوكسيلي حتى يتم استنفاذ جميع ذرات هيدروجين ألفا :

$$CH_3\,COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} \underset{\displaystyle |\atop CN}{CH_2}\,COOH \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2COOH \xrightarrow{Cl_2 / P} CCl_3\,COOH$$

حمض ثلاثي كلور الخليك

أما الأحماض التي لا تحتوي على ذرات هيدروجين من نوع ألفا فلا تتفاعل مع الهالوجينات عند الظروف المذكورة .

إزالة مجموعة الكربوكسيل :

يتم انتزاع أو إزالة مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض الكربوكسيلية عند صهرها مع جير الصودا لتعطي الالكان المقابل بذرة كربون أقل كما يلي :

$$RCOONa \xrightarrow[\text{حرارة}]{NaOH/CaO} RH + Na_2CO_3$$

التحليل الكهربي (تفاعل كولب) :

تتحل أملاح الأحماض الكربوكسيلية تحللاً كهربياً لتعطي الكانات بنفس الهيكل الكربوني أو هيكل أكبر .

$$2RCOONa \xrightarrow[\text{تحلل كهربي}]{2H_2O} R - R + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

إزالة مجموعة كربوكسيل :

يمكن للأحماض الكربوكسيلية التي لديها مجموعة كربونيل بيتا عند تسخينها أن تفقد CO_2 من مجموعة الكربوكسيل :

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{||}}{C} - CH_2\,\overset{\overset{O}{||}}{C}\,OH \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3\,\overset{\overset{O}{||}}{C}\,CH_3 + CO_2$$

حمض 3− كيتو بيوتانويك

وهذا التفاعل خاص بأحماض بيتا كيتو الكربوكسيلية فمثلاً :

$$CH - \overset{\overset{O}{||}}{C} - COOH \xrightarrow{\Delta}$$

حمض الفاكيتو بروبانويك

$$CH_3\,\overset{\overset{O}{||}}{C}\;CH_2\,CH_2\,COOH \xrightarrow{\Delta}$$

حمض جاما كيتو بنتانويك

لا يوجد ناتج

الأحماض ثنائية الكربوكسيل :

تحتوي هذه الأحماض على مجموعتي كربوكسيل على طرفي السلسلة الهيدروكربونية . ويمكن للأحماض ثنائية الكربوكسيل أن تعطي نوعين من المشتقات مثل ملحين أو أسترين أو نوعين من الاميدات .

التسمية :

تعرف الأحماض الثنائية الكربوكسيلية بأسمائها الشائعة التي استخلصت منها كما هو مبين في الجدول التالي . كما تستخدم التسمية المنهجية باشتقاق أسمائها من أسماء الالكانات المقابلة

لها وذلك بإضافة مقطع " دايويك " إلى اسم الالكان وكتابة كلمة " حمــض " في المقدمة .

طريقة التحضير :

طرق تحضير الأحماض ثنائية الكربوكسيل هي ذاتهــا المــستخدمة في تحضير الأحماض أحاديــة الكربوكــسيل ، ولا توجــد طريقــة عامــة واحدة لتحضير كــل الأحمــاض الثنائيــة ، فلكــل مــن الطــرق التاليــة استخداماتها الخاصة .

أسماء بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل

الصيغة	التسمية الشائعة	التسمية المنهجية
HOOC-COOH	حمض اكزاليك	حمض إيثان ديويك
$HOOCH_2$ COOH	حمض مالونيك	حمض بروبان ديويك
$HOOC(CH_2)_2$ COOH	حمض سكسنيك	حمض بيوتان ديويك
$HOOC(CH_2)_3$ COOH	حمض جلوتاريك	حمض بنتان ديويك
$HOOC(CH_2)_4$ COOH	حمض اديبيك	حمض هكسان ديويك
$HOOC(CH_2)_5$ COOH	حمض بيميليك	حمض هبتان ديويك
COOH COOH	حمض فثاليك	حمض بنزين 1،2- ثنائي. كربوكسيليك

$C_6H_4(COOH)_2$ (1,3)		حمض بنزين 1،3− ثنائي. كربوكسيليك
$C_6H_4(COOH)_2$ (1,4)	حمض تيرفثاليك	حمض بنزين 1،4− ثنائي. كربوكسيليك

1− <u>من النيتريلات :</u>

تكون المواد الأولية المستخدمة في هــذه الطريقــة هــي أحمــاض هالوجينية أو هاليدات متجاورة ، التي يتم تفاعلها مع سيانيد الصوديوم، ثــم تميؤ النيتريل في وسيط حمضي أو قاعدي (كما سبق شرحه) :

$$ClCH_2COOH \xrightarrow{NaCN} CH_2(CN)COOH \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_2(COOH)_2$$

حمض سانيو اسيتيك — حمض مالونيك

$$\begin{matrix} CH_2-Br \\ | \\ CH_2-Br \end{matrix} \xrightarrow{2NaCN} \begin{matrix} CH_2-CN \\ | \\ CH_2-CN \end{matrix} \xrightarrow{H_2O/H^+} HOOC(CH_2)_2COOH$$

حمض سكسنيك

2− <u>أكسدة الالكينات والكيتونات الحلقية :</u>

$$\text{cyclohexene} \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_2} HOOC(CH_2)_4COOH \xleftarrow{HNO_3} \text{cyclohexanone}$$

سايكلو هكسانون   حمض اديبيك   سايكلو هكسين

3- <u>أكسدة الجليكولات :</u>

يمكن أكسدة الجليكولات التي لها مجموعتي هيدروكسيل أو ليتين لتحضير بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل :

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \end{matrix} \xrightarrow{[O]} HOOC-COOH$$

حمض اكزاليك

4- <u>من الاسترات الهالوجينية :</u>

تستخدم هذه الطريقة لتحضير الأحماض ثنائية الكربوكسيل ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون (ما عدا حمض اوكزاليك) وتشمل تفاعلات الاسترات الهالوجينية حيث تضاعف عند تسخينها مع مسحوق الخارصين أو الفضة ، ثم تميؤ الاسترات الثنائية .

$$2\ \underset{\underset{Br}{|}}{CH}_2CO_2CH_2CH_3 \xrightarrow{2Ag} \begin{matrix} CH_2-CO_2CH_2CH_3 \\ | \\ CH_2-COOCH_2CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{H^+} \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

ايثيل الفابرومو اسيتات   سكسينات الايثيل   حمض سكسنيك

<u>الخـــواص الطبيعيـــة :</u>

الأحماض ثنائية الكربوكسيل مواد صلبة لها درجات انصهار أعلى من درجات الأحماض أحادية الكربوكسيل ، وتذوب الأعضاء الأولى منها في الماء بسهولة ، وتقل الذائبية تدريجياً بازدياد الوزن الجزيئي .

الحامضيـــــة :

تتأين الأحماض ثنائية الكربوكسيل بخطوتين :

$$\mathbf{HOOC-COOH \rightleftharpoons HOOC-COO^- + H^+}$$

حمض اكزاليك

$$\mathbf{HOOC-COO^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} {}^-OOC-COO^- + H^+}$$

وتعمل ظاهرة سحب الالكترونات الخاصة بمجموعة الكربوكسيل الثنائية على زيادة حامضية مجموعة الكربوكسيل الأولى . ولذا فإن قيمة ثابت التأين الأول لحمض اكزاليك أكبر من قيمة التأين لحمض الخليك .

الخـــــواص الكيميائيـــــة :

تشبه الأحماض ثنائية الكربوكسيل الأحماض الأحادية في خواصها الكيميائية ، ولذا فإن الأحماض ثنائية الكربوكسيل تعطي مشتقات أحادية وثنائية للأملاح والاسترات والاميدات وهاليدات الأحماض ، وتختلف في سلوكها عند التسخين حيث يعتمد الناتج على طول السلسلة الهيدروكربونية التي تفصل بين مجموعتي الكربوكسيل .

تأثير الحرارة على حمضي اكزاليك ومالونيك :

عند تسخين الأحماض ثنائية الكربوكسيل التي تكون فيها مجموعتي الكربوكسيل متصلين ببعضهما البعض اتصالاً مباشراً (مثل حمض اكزاليك) أو منفصلتين بذرة كربون واحدة (مثل حمض مالونيك) فإن مثل هذه الأحماض تتحل عند تسخينها لتعطي أحماض أحادية الكربوكسيل :

$$\mathbf{\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow{\text{حرارة}} HCOOH + CO_2}$$

حمض اكزاليك — **حمض فورميك**

$$CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3COOH + CO_2$$

حمض مالونيك   حمض الخليك

تأثير الحرارة على حمضي سكسنيك وجلوتاريك :

أما حامضي سكسنيك وجلوتاريك التي تفصل مجموعتي الكربوكسيل فيهما مجموعتي وثلاث مجموعات ميثلين على التوالي ، فإنهما يعطينا أنهيدريدات على التوالي عند التسخين ويفقدا جزئي ماء .

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} \xrightarrow{\Delta} \begin{matrix} CH_2-C(=O) \\ | \qquad\quad \backslash \\ \qquad\qquad O \\ | \qquad\quad / \\ CH_2-C(=O) \end{matrix} + H_2O$$

$$(CH_2)_3(COOH)_2 \xrightarrow{\Delta} CH_2(CH_2-C(=O))_2O$$

انهيدريد جلوتاريك

أثر الحرارة على حمض اديبيك :

يفقد حمض اديبيك تسخينه جزيئ ماء وجزيئ CO_2 ليعطي سايكلو بنتانون :

$$HOOC-(CH_2)_4COOH \xrightarrow{\Delta} \text{(cyclopentanone)} + H_2O + CO_2$$

<u>الأحماض ثنائية الكربوكسيل غير المشبعة :</u>

تحتوي بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل على رابطة مزدوجة ، لذا فإنها تعطي مشتقات شبيهة بمشتقات الأحماض الثنائية المشبعة بالإضافة إلى أنها تتفاعل بالإضافة على الرابطة كربون – كربون المزدوجة (مثل الهدرجة ، الهلجنة ، إضافة هاليدات الهيدروجين) ويمثل حمضي الفوماريك ومالبيك اهم افراد هذه المجموعة .

HOOC(H)C=C(H)COOH — **حمض فيبوماريك**

(H)(COOH)C=C(H)(COOH) — **حمض مالبيك** **(Maleic)**

والحمضان ايسومران هندسيان .

ويحضر حمض الفيبوماريك (مادة صلبة قليلة الذوبان في الماء وينصهر عند درجة المالبيك (288°م) بتسخين حمض المالبيك عند درجة حرارة 130°م :

$$HO-CH(COOH)-CH_2COOH \xrightarrow{\text{حرارة}} (H)(COOH)C=C(H)(COOH) + H_2O$$

حمض ماليك

أما الماليبيك (يذوب في الماء ودرجة انصهاره 130°م) فيمكن تحضيره بتسخين حمض الماليك عند درجة حرارة 250م ليفقد

جزيئ ماء ليعطي انهيدريد حمــض مالييــك الــذي عنــد تميــؤه يعطــي حمض مالييك .

$$\begin{matrix} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{matrix} \xrightarrow{\text{حرارة}} \begin{matrix} CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C} \\ \| \quad\quad\quad > O \\ CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C} \end{matrix} + \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$

حمض مالييك **انهيدريد مالييك** **حمض مالييك**

وحمض فيوماريك أكثر ثباتاً من حمض المالييــك ويمكــن تحويــل حمض المالييك إلى حمض الفيوماريك بتسخين الأول عند درجة حرارة 150 م أو في محلول حمضي أو قاعدي مخفف

حمض مالييك $\xrightarrow{\text{حرارة}}$ **حمض فيوماريك**

$$\begin{matrix} \overset{\overset{O}{\|}}{C} \\ / \quad\quad \backslash \\ \| \quad\quad\quad O \\ \backslash \quad\quad / \\ \underset{\underset{O}{\|}}{C} \end{matrix}$$

كما يمكن لحمض المالييك أن يفقد عناصر الماء عند تسخينه ويتحول إلى انهيدريد مالييك والجدول التالي يبين خواص بعض الأحمــاض ثنائيــة الكربوكسيل :

خواص بعض الأحماض ثنائية الكربوكسيل

الاسم	درجة الانصهار	ثابت التأين الأول	ثابت التأين الثاني
حمض اوكزاليك	189	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}
حمض مالونيك	136	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-6}
حمض سكسنيك	182	6.9×10^{-5}	2.5×10^{-6}
حمض جلوتاريك	98	4.6×10^{-5}	3.9×10^{-6}
حمض اديبيك	153	3.7×10^{-5}	2.4×10^{-6}
حمض فثاليك	231	1.3×10^{-3}	3.9×10^{-6}
حمض أيسوفثاليك	245	2.9×10^{-4}	2.5×10^{-5}
حمض تيرفثاليك	بتسامي	3.1×10^{-4}	1.5×10^{-5}
حمض فيوماريك	307	9.3×10^{-4}	3.6×10^{-5}
حمض ماليك	131	1.4×10^{-2}	8.6×10^{-7}

" الأسئلـــــــة "

1) اكتب الأسماء الشائعة أو الأسماء المنهجية للأحماض الكربوكسيلية غير المتفرعة والتي تحتوي على 3 و 4 و 5 ذرات كربون .

2) ارسم بناءات المركبات التالية :

(أ) حمض 4– برومور 2– بيوتينويك . (ب) فورمات الأيسوبروبيل.

(د) حمض ميتانيتروبنزيك (هـ) **N,N**– ثنائي ميثيل فورماميد .

(و) ايثانوات الايثيل (ز) بنزاميد .

(ح) كلوريد البنزويل . (ط) حمض ثلاثي فلوروايثانويك .

(ي) بروبانوات الفينيل . (ك) حمض بارا امينوبنزويك .

(ل) انهيدريد البروبانويك . (م) حمض السالسيليك .

(ج) بروميد بارابرومو بنزيل .

(ن) ايثانوات سايكلوهكسيل ث– 2– ميثيل بيوتاناميد .

3) ما نواتج تفاعل حمض البنزويك مع :

أ– هيدريد ليثيوم الومنيوم / الماء . ب– كلوريد ثيونيل .

جـ– الامونيا . د– ايثانول / H^+ ، حرارة .

4) وضح كيفية تحضير بروبانويك من المركبات التالية :

أ– ملح صوديومي لحمض . ب– كحول .

جـ– نيتريل . د– هاليد ألكيل .

هـ– استر . و– اميد .

ز– هاليد حمض .

5) ما نواتج تفاعل انهيدريد بروبانويك مع الكواشف التالية :

أ- ايثانول .　　ب- الماء .　　جـ- الامونيا .　　د- أنيلين .

هـ- ميثيل أمين .　　و- البنزين .

كرر نفس التفاعلات مع كلوريد بروبانويل .

6) ابتداء من حمض ايثانويك ، وضح طريقة تحضير المركبات التالية :

أ- كلوريد ايثانويل .　　ب- انهيدريد الخليك .

جـ- حمض الفابرومو ايثانويك .　　د- ايثانوات ايثيل .

هـ- حمض 2- هيدروكسي ايثانويك .

و- حمض ألفا امينوايثانويك .

7) أكمل التفاعلات التالية واكتب أسماء النواتج :

1) $CH_3\ COOCH_2\ CH_3 + NH_3 \longrightarrow$

2) $C_6H_5CONH_2 + NaOH \xrightarrow{\text{حرارة}}$

3) $C_6H_5OH + CH_3\ COCl \xrightarrow{Base}$

4) $CH_3\ COOCOCH_3 + CH_3\ CH_2OH \longrightarrow$

5) $C_6H_5COCl + C_6H_5NH_2 \longrightarrow$

6) $C_6H_5MgBr + CO_2 \xrightarrow{H^+}$

7) $CH_3\ CH_2\ COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+}$

8) $C_6\ H_5\ COOH + NaHCO_{3\ aq.} \longrightarrow$

9) $C_6\ H_5CN + H_2 \xrightarrow{Ni}$

10) $C_6H_5\ CH{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4}$

8) وضح كيفية إجراء التحويلات التالية (أكثر من خطوة) :

أ- تولوين إلى بنزاميد .   ب- فينول إلى ايثانوات الفينيل .

جـ- بروموبنزين إلى ثنائي فينيل هيثانول .

د- تولوين إلى حمض فينيل ايثانويك .

هـ- حمض ايثانويك إلى حمض ألفا امينو ايثانويك .

و- 2- بروبانول إلى حمض 2- ميثيل بروبانويك .

ز- ايثانول إلى حمض السكسنيك .

ح- جليكول ايثلين إلى حمض السكسنيك .

ط- ايثانول إلى 2- بيوتانول .

ي- البنزين إلى بنزوفينون (أربع خطوات) .

ك- سايكلوهكسانول إلى حمض الاديبيك .

الباب الثاني عشر
الأمينـــــات

البــــاب الثاني عشــــر

الأمينـــــــــــات

إن أكثـــر ثلاثـــة عناصـــر شـــائعة فـــي الأنظمـــة الحيـــة هـــي الكـــاربون ، الهيـــدروجين والأوكـــسجين ، أمـــا العنـــصر الرابـــع الـــذي يلي هذه العناصر في أهميته فهو النتـــروجين . حيـــث يـــدخل النتـــروجين في تركيب البروتينات والأحماض النووية وكذلك في العديد مـــن المركبـــات التي توجد طبيعياً وفي كلا المصدرين الحيواني أو النباتي .

ولقـــد ســـبق لنـــا أن تعرفنـــا علـــى بعـــض المركبـــات الحاويـــة علـــى عنـــصر النتـــروجين ، فالأميـــدات والنتـــريلات وكـــذلك نواتج تفاعل المركبات الكاربونيلية مع الأمونيا ومـــشتقاتها كلهـــا تحتـــوي على النتروجين .

وسوف نتطرق هنا وبشئ من التفصيل إلى مركبات الأمينات والتـــي هي مركبات عضوية تحتوي على ذرة نتروجين ثلاثية التكافؤ مرتبطة بذرة أو أكثر من ذرات الكاربون : RNH_2 ، R_2NH أو R_2N .

وتنتشر الأمينـــات وبـــصورة شـــائعة فـــي النباتـــات والحيوانـــات وأن العديد من هذه الأمينات له فعاليـــة فـــسيولوجية . كمثـــال فـــأن اثنـــين من المحفزات الطبيعيـــة الجـــسمية ، والتـــي يكونهـــا الجـــسم ، للنظـــام العصبي السمباثيتي هما نوريبنفرين وايبيفرين (نور ادرينالين ، ادرينالين) ، كليهما من مركبات بيتا – فينيل ايثيل أمين ، ايثيل أمين .

$$HO-C_6H_3(OH)-CH(OH)CH_2NHCH_3$$

ايبينفرين (ادرينالين)

$$HO-C_6H_3(OH)-CH(OH)CH_2NH_2$$

نوريبنيفرين (نور ادرينالين)

وهناك بعض الأمينات الأخرى التي لها تـأثير فـسيولوجي أيـضاً مثل النيكوتين والمورفين وغيرها وسوف يـتم التطـرق إلـى مثـل هـذه المركبات فيما بعد .

تصنيف وتسمية الأمينات :

تصنف الأمينات على أساس أولية وثانوية وثالثية ، وذلك تبعاً لعـدد المجاميع (الكيلية أو اريلية) المتصلة لذرة النتروجين .

$(CH_3CH_2)_3N$	$C_6H_5-NHCH_3$	CH_3NH_2
الكيل أمين ثالثي	الكيل أريل أمين ثانوي	الكيل أمين أولي

ونلاحظ أن التصنيف في الأمينات يختلف عـن طريقـة تـصنيف الكحولات وهاليدات الالكيل . حيث تعتمد الطريقة في تـصنيف المركبـات الأخيرة على عدد المجاميع المتصلة بذرة الكاربون الحاملـة للهـالوجين أو مجموعة الهيدروكسيل فمثلاً :

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-NH_2$$

ثالثي بيوتيل أمين
أمين أولي

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH$$

كحول ثالثي بيوتيل
كحول ثالثي

ويمكن لذرة نتروجين الأمين أن ترتبط بأربع ذرات أو مجاميع وفي مثل هذه الحالات يكون النتروجين جزء من الأيون الموجب . هذه المركبات الأيونية يمكن تصنيفها إلى مجموعتين :

أ- إذا كانت واحدة أو أكثر من المجاميع المتصلة للنتروجين هـــي ذرة هيدروجين فيسمى المركب بملح الأمين (**Amine Salt**) مثل :

$$(CH_3)_2NH_2^+\ Cl^- \qquad C_6H_5-\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$$

كلوريد ثنائي ميثيل أمونيوم	كلوريد الانيلينيوم
ملح لأمين ثانوي	ملح لأمين أولي

ب- أما إذا كانت جميع المجاميع الأربـــع المتـــصلة لـــذرة النتـــروجين هي الكيلية أو اريليـــة (لا يوجـــد هيـــدروجين متـــصل لـــذرة النتـــروجين) فالمركـــب يـــسمى بملـــح الأمونيـــوم الربـــاعي (**Quaternary Ammonlum Salt**) مثل .

$$CH_3CO_2CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3\ Cl^- \qquad (CH_3)_4N^+\ Cl^-$$

كلوريد اسيتيل كولين	كلوريد رباعي ميثيل الأمونيوم

وتسمى الأمينات الأليفاتيـــة البـــسيطة وذلـــك بتـــسمية المجموعـــة أو المجموعات المتصلة للنتروجين يعقبهـــا كلمـــة أمـــين ، بينمـــا تـــسمى الأمينات الأكثـــر تعقيـــداً ، هـــذه المركبـــات التـــي فيهـــا تتـــصل بـــذرة النتروجين مجاميع الكيلية أو أريلية غير متشابهة (أكثر من نوع واحـــداً) ، وذلك باختيـــار أكبـــر مجموعـــة متـــصلة للنتـــروجين وعـــدّها الإطـــار الأساسي ، بعدها تسمى المجاميع الالكيليـــة الأخـــرى علـــى أســـاس **N** – الكيل كما يلي :

$$CH_3{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{N}}{-}CHCH_2\,CH_3 \qquad\qquad CH_3CH_2{-}\overset{H}{\overset{|}{N}}{-}CH_3 \qquad\qquad CH_3{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

(Printed in the original: in the first structure, CH_3 is attached above N and a second CH_3 below the CH carbon.)

ثنائي ميثيل ثانوي بيوتيل أمين — ميثيل ايثيل أمين — ثالثي بيوتيل أمين

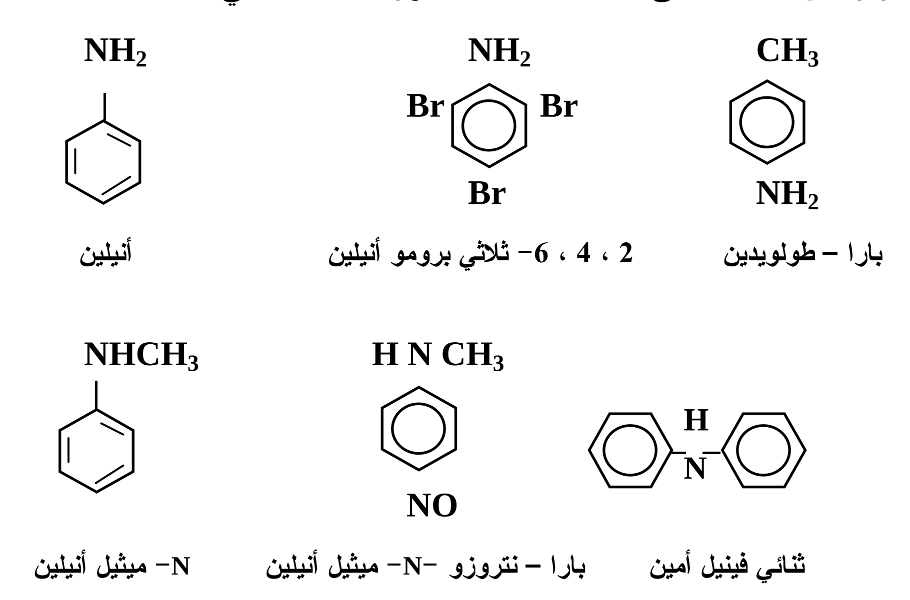
$$H_2NCH_2CH_2OH \qquad\qquad (CH_3)_2N{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3 \qquad\qquad CH_3\underset{H}{\underset{|}{N}} - CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

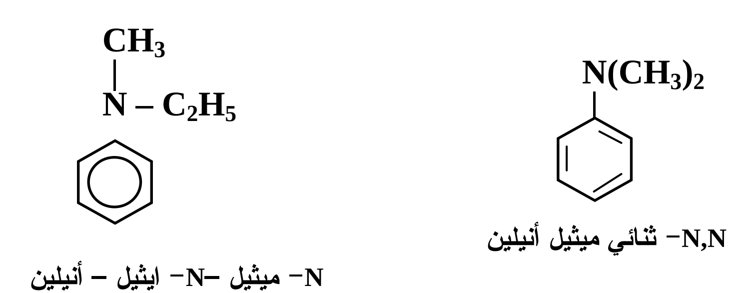
2– أمينو ايثانول

ثنائي ميثيل ايزوبروبيل أمين
N,N– ثنائي ميثيل –2– بروبيل أمين

ميثيل ايزوبروبيل أمين
N– ميثيل –2– بروبيل – أمين

وتسمى الأمينات الاروماتية – تلك الأمينات التي يتصل النتروجين فيها مباشرة بحلقة اروماتية – على أنها مشتقات لأبسط الأمينات الأروماتية والذي يسمى أنيلين (**Anline**) . ويسمى امينو تولوين بصورة خاصة تولويدين . مثال على تسمية الأمينات الأروماتية كما يلي :





N‒ ميثيل ‒N‒ ايثيل ‒ أنيلين

N,N‒ ثنائي ميثيل أنيلين

أما إذا وجدت مجموعة وظيفية لها تسمية تفضيلية علـــى مجموعـــة الأمين في نفس المركب فأنه يستخدم المصطلح أمينـــو كدلالـــة علـــى أنهـــا مجموعة معوضة مثلاً :

$$\begin{array}{l} NHCH_3 \\ | \\ CH_3CHCO_2H \end{array}$$

حامض ‒2 (أمينو ميثيل) بروبانويك

<u>الخواص الفيزيائية للأمينات :</u>

تعد الأمينـــات مـــن المركبـــات القطبيـــة **(Polar)** وعلـــى هـــذا الأساس فأن الأمينات عدا الثنائية يمكنهـــا أن تُكـــون روابـــط هيدروجينيـــة بينية **(Intermolecular hydrogen bonda)** وبهذا فأنها تشبه الأمونيا .

ولقد وجد أن الرابطة الهيدروجينية **N.....HN** هـــي أضـــعف مـــن الرابطة الهيدروجينية مع الأوكسجين **O....HO** وذلـــك بـــسبب كـــون ذرة النتروجين أقل سالبية من الأوكسجين ولهذا فأن رابطة **NH** هي أقل قطبية . وينعكس عن هذه الرابطة الهيدروجينية الضعيفة بين جزيئات الأمين ارتفـــاع نسبي في درجات غليان الأمينات .

ولقد وجد أن هذه الدرجات هي أعلى من درجات غليان المركبـــات التي لا يمكنها تكوين مثل هذه الروابط (مثل الألكينات والأيثرات) وأقل من درجات غليان المركبات القادرة على تكـــوين روابـــط هيدروجينيـــة قويـــة (كالكحولات) والتي لها نفس الأوزان الجزيئية التقريبية .

ولما كانت الأمينات الثالثية لا تحتوي على رابطة **NH** فأنها سوف لا تستطيع أن تكون روابط هيدروجينية بينية في حالتها السائلة النقية ، وعلـــى هذا الأساس فأن الأمينات الثالثية تمتلك درجات غليان أقل من مثيلاتها الأولية والثانوية .

وأنها مقاربة لدرجات غليان الألكينات ذات الأوزان الجزيئية المقاربة لها مثلاً :

$CH_3CH_2CH_2NH_2$	$(CH_3)_3CH$	$(CH_3)_3N$
درجات الغليان 48° م	**– 10° م**	**3° م**
يمكنه تكوين روابط هيدروجينية	**لا يمكنها تكوين روابط هيدروجينية**	

وتذوب جميع الأمينات ، والتـــي تملـــك الأوزان الجزيئيـــة القليلـــة في الماء ويعود ذلك إلى قدرتها علـــى تكـــوين روابـــط هيدروجينيـــة مـــع الماء . ويمكن للأمينات الثالثية والأولية والثانويـــة أن تكـــون مثـــل هـــذه الروابط مع الماء .

ويرجع ذلك لاحتوائها جميعاً علـــى زوج مـــن الإلكترونـــات غيـــر المشتركة الذي يستخدم في تكـــوين الـــروابط الهيدروجينيـــة مـــع المـــاء . ولقد وجد أن قابلية ذوبـــان الأمينـــات فـــي المـــاء تقـــل كلمـــا زاد عـــدد ذرات الكاربون . كذلك فأن الأمينات تذوب فـــي المـــذيبات الأقـــل قطبيـــة كالأيثر والكحول والبنزين .

وتمتاز الأمينات الطيارة بأن لها روائح مزعجة مميزة فمثلاً للميثيل أمين رائحة تشبه رائحة الأمونيا ، ولثلاثي ميثيل أمين رائحة مشابهة لرائحة سمك السلامون ، بينما للبيريدين رائحة مشابهة لرائحة الأسماك الميتة والتي تعيش في المياه العذبة .

ولا تمتلك الأمينات الأريلية روائح غير مرغوب فيها مماثلة للأمينات الألكيلية ، إلا أنها جميعاً تعتبر مواد سامة ولها تاثيرات بايولوجية كونها تمتص من خلال الجلد . كما أن بعضها يعد مواد تسبب السرطان ، مثل بيتا – نفثيل أمين .

وتسلك أملاح الأمينات وأملاح الأمونيوم الرباعية سلوكاً يشبه الأملاح غير العضوية ، فجميعها عديمة الرائحة ، ذات درجات انصهار عالية ، وتذوب في الماء .

تحضير الأمينات Preparation of Amines

1- تحضير الأمينات صناعياً :

يحضر العديد من الأمينات المهمة والبسيطة صناعياً بطرق لا يمكن اعتمادها كطرق مختبرية ، مثال على ذلك يمكن تحضير الانيلين بعدة طرق منها :

أ- اختزال نتروبنزين باستخدام الحديد وحامض الهيدروكلوريك المخفف أو باستخدام الهدرجة المحفزة كما يلي :

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{Fe,\ HCl\%30} C_6H_5NH_3^+Cl^- \xrightarrow{Na_2CO_3} C_6H_5NH_2$$

نتروبنزين — كلوريد الانيليوم — أنيلين

ب- من خلال معاملة كلوروبنزين مع الأمونيا عند درجات حرارة وضغط عالين وبوجود عوامل محفزة ، كما يلي :

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[900-300^\circ]{NH_3,\,Cu_2O,} C_6H_5NH_2$$

كلوروبنزين — أنيلين

كذلك تحضر الأمينات الأليفاتية صناعياً باستخدام الميثانول والأمونيا بوجود عامل مساعد ، فمثلاً يمكن تحضير ميثيل أمين ، ثنائي ميثيل أمين ، ثلاثي ميثيل أمين من خلال ذلك ، كما يلي :

$$NH_3 \xrightarrow[Al_2O_3]{CH_3OH} CH_3NH_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow[Al_2O_3]{CH_3OH} (CH_3)_3N$$

وأخيراً فإنه يمكن تحضير الأمينات باستخدام الأحماض الكاربوكسيلية كما يلي :

$$RCOOH \xrightarrow{NH_3,\Delta} RCONH_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} RC\equiv N \xrightarrow[\text{حافز}]{H_2} RCH_2NH_2$$

حامض — أميد — نتريل — أمين

<u>2- تحضير الأمينات في المعمل :</u>

إن الأمينات تحضر في المعمل بواحدة من الطرق العامة التالية وسوف نقوم بشرح كل طريقة على انفراد .

أ- تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية بين الأمينات وهاليدات الألكيل : أمينة هاليدات الألكيل

ب- تفاعلات الاختزال : 1- اختزال مركبات النترو .

2- الأمينة الاختزالية . 3- اختزال النتريلات .

ج- ترتب الأميدات

(أ) التحضير بتفاعلات التعويض النيوكليوفيلية .

التفاعلات بين الأمونيا وهاليدات الألكيل :

نظراً لأن الأمينات وكذلك الأمونيا ومثلها الأمونيا تحمل زوجاً من الالكترونات غير المشتركة على ذرة النتروجين فإنها يمكن أن تعمل كعوامل نيوكليوفيلية في تفاعلات التعويض لأي هاليد الكيل . وتعتبر هذه التفاعلات من التفاعلات الشبيهة لتفاعل أي نيوكليوفيل آخر مع هاليد الكيل .

وينتج عادة من تفاعل الأمونيا أو أي أمين مع هاليد الألكيل ملح الأمين المناظر . كما يمكن الحصول على الأمين الحر من خلال معاملة ملح الأمين مع قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم وكما في المعادلة التالية :

$$\underset{\text{أمونيا}}{H_3N_2} + \underset{\text{بروموايثان}}{CH_3-CH_2-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}:} \xrightarrow{S_N2} \underset{\text{بروميد ايثيل أمونيوم}}{H_3N^+-CH_2(CH_3)\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}:^-}$$

$$CH_3CH_2NH_3^+Br^- + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H^- \longrightarrow \underset{\text{أيثيل أمين}}{CH_3CH_2\ddot{N}H_2} + H_2\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} + Br^-$$

وهذا النوع من التفاعل يسمى بأمونينة الهاليدات (**Amonolysis of halides**) ، وإنه يعود إلى نوع التفاعلات التي أطلقنا عليها سابقاً بتفاعلات التعويض النيوكليوفيلية .

ولقد وجد أن درجة فعالية هاليدات الالكيل هي مثالية لتفاعل S_N2 العام هذا يعني أن تفاعل $CH_3X \leq$ هاليدات الالكيل الأولية $\leq$ الثانوية بينما لا تعاني هاليدات الالكيل الثالثية تفاعلات تعويضية مع الأمونيا

أو الأمين لأنها سوف تعاني من تفاعل انتزاع هاليــد الهيــدروجين لتعطــي الالكينات كما يلي :

$$CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3 \xrightarrow{NH_3} CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 + NH_4Br$$

بروميد البيوتيل الثالثي **ايزوبيوتيلين**

وتكمن المساوئ الرئيسية لتحضير الأمينات بهذه الطريقة في تكــوّن أكثر من صنف واحد من الأمين ، والسبب في تكوين ذلك هو أن ملح الأمين الناتج يمكن أن يتبادل بروتون مع الأمونيا أو الأمين لينتج عنه تكون أكثر من نيوكليوفيل يتنافسون للتفاعل مع هاليد الالكيل .

لهذا فإنه سيتكون خليط من الأمينات الأحادية ، الثانوية ، والثالثية ، وغالباً يتكون ملح الأمونيوم الرباعي من تفاعل الأمونيا مع هاليد الالكيل كما بالمعادلات التالية :

- $RX + NH_3 \longrightarrow RNH_3^+ X^-$

  ملح الأمين الأولي

- $RNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons RNH_2 + NH_4^+$

  أمين أولي

- $RNH_2 + RX \longrightarrow R_2NH_2^+ X^- \rightleftharpoons R_2NH$

  ملح الأمين الثانوي **الأمين الثانوي**

- $R_2NH + RX \longrightarrow R_3NH^+ X^- \overset{NH_3}{\rightleftharpoons} R_3N$

  ملح الأمين الثالثي **الأمين الثالثي**

- $R_3N + RX \longrightarrow R_3N^+ X^-$

  ملح الأمونيوم الرباعي

وعلى هذا الأساس ، فإنه للحد من تكون أكثر من ناتج ورغبة في الحصول على أمينات أولية (أو الكلة أحادية) فإنه يستحسن استخدام كميات كبيرة من الأمين أو الأمونيا نسبة إلى هاليد الالكيل .

وتحت مثل هذه الظروف سيكون هناك احتمال اكبر لاصطدام جزيئة من **RX** مع جزيئة من الأمين المراد الكلته . مثل المعادلة التالية :

$$\mathbf{CH_3CH_2CH_2CH_2Br + NH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2 + Br^-}$$

بروميد البيوتيل الاعتيادي   زيادة   45% بيوتيل أمين الاعتيادي

أما إذا رغب في الحصول على ملح الأمونيوم الرباعي ، فإنه يجب استخدام زيادة من هاليد الالكيل نسبة إلى الأمونيا أو الأمين كما بالمعادلة التالية :

$$\mathbf{(CH_3CH_2)_2NH + CH_3CH_2I \longrightarrow (CH_3CH_2)_4N^+ I^-}$$

زيادة

وفيما يلي بعض الأمثلة لتطبيق تفاعل امونينة الهاليدات في تحضير الأمينات :

$$\mathbf{CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{Cl_2} ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{2NH_2} H_2NCH_2CH_2NH_2}$$

كلوريد الايثلين   ايثلين ثنائي أمين

$$\mathbf{C_6H_5CH_3 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{NH_2} C_6H_5CH_2NH_2}$$

تولوين   كلوريد بنزيل   بنزيل أمين

أما بالنسبة لهاليدات الاريل فإنه بسبب فعاليتها القليلة تجاه تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية فإنها لا تستخدم لتحضير الأمينات الاروماتية إلا إذا توفرت فيها شروط زيادة الفعالية وهي :

أ- وجـــود مجـــاميع NO_2 أو مجـــاميع ســـاحبة للالكترونـــات لا تتأثر بظـــروف التفاعـــل وفـــي مواقـــع اورثـــو - وبـــارا - بالنسبة للهاليد .

ب- استخدام ظروف قاسية لإجراء التفاعل كزيادة درجة الحـــرارة أو استخدام قاعدة قوية جداً كنيوكليوفيل ، وسوف نتطرق إلى هـــذه التفاعلات وميكانيكياتها فيما بعد .

<u>تفاعل فثاليميد جابريل لتحضير الأمينات الأولية :</u>

لما كان من الصعب الحصول علـــى الأمينـــات الأوليـــة وبـــصورة نقية غير مخلوطة مع أمينات أخرى وذلـــك مـــن خـــلال تفاعـــل هاليـــدات الألكيل مع الأمونيا ولأهمية هذه الأمينات فأنـــه اســـتخدم تفاعـــل فثاليميـــد جابريل لتحضيرها .

ويتضمن التفاعل أكثر من خطوة : الخطوة الأولى هي تفاعل أنيون الفثاليميد كنيوكليوفيل مع هاليد الألكيل (أولي طبعـــاً) بتفاعـــل تعويـــضي نيوكليوفيلي من نوع S_N2 . يعقبها بخطوة منفصلة تحلل الفثاليميد المعـــوض باستخدام قاعدة والتي ينتج عنها الأمين الأولي :

$$\text{(phthalimide)}N^-K^+ + CH_3CH_2Br \longrightarrow \text{(phthalimide)}NCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{حرارة}]{H_2O,OH^-} C_6H_4(CO_2^-)_2 + H_2NCH_2CH_3$$

فثاليميد البوتاسيوم نيوكليوفيل — N- ايثيل فثاليميد — ايثيل أمين

ولقد طور تفاعل فثاليميد جابريل واستغل لتحضير أحماض – ألفا – أمينو ، الوحدة البنائية للبروتينات ، يتضمن التتابع لتحضير هذه المركبات ما يلي :

أ- معاملة أنيون فثاليميد مع برومومالونات ثنائي اثيل $(BrCH[CO_2C_2H_5]_2)$

ب- معاملة أيميد المالونات (**Imide Malonate**) مع قاعدة وذلك لغرض لفظ ذرة ألفا – هيدروجين وأخيراً

جـ- معاملة الانيون الكاربوني مع هاليد الالكيل والتي ستؤدي إلى الكلة استر المالونيك والتي ستحرر الحامض عند تحللها وكما في التتابع التالي :

$$\text{Phthalimide-}N^- + BrCH(CO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{-Br^-} \text{Phthalimide-}NCH(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\text{Phthalimide-}NC(CO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{-OC_2H_5} \text{Phthalimide-}N\bar{C}H(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5OH$$

$$\text{Phthalimide-}N\bar{C}H(CO_2C_2H_5)_2 + R\text{–}X \xrightarrow[S_N2]{-X^-} \text{Phthalimide-}C(R)(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\text{Phthalimido-}N\text{-}C(R)(CO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{حرارة}]{H_2O,H^+} H_3N^+CH(R)CO_2H + C_2H_5OH + C_6H_4(CO_2H)_2 + CO_2$$

ب- تفاعلات الاختزال Reduction Reactions :

1- اختزال مركبات النترو Reduction of Nitro Compounds :

$$ArNO_2 \text{ أو } RNO_2 \xrightarrow[H^+: \; H_2,]{\text{حافز أو فلز}} ArNH_2 \text{ أو } RNH_2$$

تعتبر طريقة اختزال المركبات المحتوية على مجموعة نترو هي من أحسن الطرق للوصول إلى الأمينات شرط عدم احتواء المركب على مجموعة وظيفية أخرى قابلة للاختزال تحت ظروف التفاعل هذه .

وبالذات يمكن عدّها من أمثل الطرق لتحضير الأمينات الأروماتية الأولية . ومن الممكن إجراء عملية الاختزال بواحدة من الطرق التالية :

أولاً : الاختزال المحفز وذلك باستخدام هيدروجين وحافز . وتجرى هذه العملية عادة وبسهولة بإمرار غاز الهيدروجين على المحلول الكحولي المحرك لمركب النيترو بوجود غبار النيكل أو البلاديوم أو البلاتين ، كما بالمعادلة التالية :

$$p\text{-}O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2,Pt} p\text{-}H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}COOC_2H_5$$

بارا – نترو بنزوات الايثيل   بارا – أمينو بنزوات الايثيل

ومن المشاكل التي تعاني منها هذه الطريقة في التطبيق هـي عـدم إمكانية استخدامها في حالة كون مركب النيترو المراد اختزاله يحتوي علـى مجموعة قابلة للاختزال بالعامل المستخدم مثل رابطة كـاربون – كـاربون المزدوجة .

ثانياً : الاختزال باستخدام العوامل الكيميائية : تجري هذه الطريقـة غالبـاً ، بإضافة حامض الهيدروليك المخفف على خليط لمركب النترو مع حبيبات فلز وغالباً يستخدم الحديد أو القصدير لهذا الغرض .

ويمكن الحصول على الأمين المراد تحضيره في نهاية التفاعل وذلك بإضافة قاعدة بهدف تحرير الأمين وذلك لأنه سوف يكون على شكل ملـح ، وفيما يلي بعض الأمثلة لهذا التفاعل :

$$CH_3-C_6H_3(NO_2)_2 \xrightarrow[(2)\,OH^-]{(1)\,Fe,HCl} CH_3-C_6H_3(NH_2)_2$$

2 ، 4 – ثنائي نترو طولوين **3 ، 4 – طولوين ثنائي الأمين**

$$p\text{-}NH_2-C_6H_4-NO_2 \xrightarrow[(2)\,OH^-]{(1)\,Sn,HCl} p\text{-}NH_2-C_6H_4-NH_2$$

بارا – نتروانيلين **بارا – فينيلين ثنائي الأمين**

2– اختزال النتريلات

من الممكن اختزال النتريلات إما حفزياً (هيـدروجين وحـافز) أو باستخدام عوامل كيميائية مثل هيدريد ليثيوم الومنيوم **($LiAlH_4$)** ليتكون من جراء ذلك الأمينات من النوع **RCH_2NH_2** بمنتوجات نسبتها 70% تقريباً .

والنتريلات وكما هو معلوم يمكن تحضيرها من هاليدات الالكيـــل ، وعلى هذا الأساس يمكن استخدام هذه الطريقة لزيادة سلسلة الكاربون بـــذرة واحدة كما بالمعادلة التالية :

$$(CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow[-Br^-]{CN^-} (CH_3)_2CHCH_2CN \xrightarrow[(2)H_2O,H^+]{(1)LiAH_4} (CH_3)_2CHCH_2CH_2NH_3$$

1 – برومو – 2 – ميثيل بروبان   **2 – ميثيل بيوتان نايتريل**   **(2 – ميثيل – 1 – بيوتيل) أمين**

ترتـــب هوفمـــــان :

لقد وجد بأنه عند معاملـــة أي أميـــد غيـــر معـــوض $(RCONH_2)$ مع محلول البروم القاعـــدي ، فـــأن الاميـــد ســـيعاني مـــن ترتـــب لينـــتج الأمين المناظر . ويسمى هذا النوع من الترتـــب بترتـــب هوفمـــان .كمـــا بالمعادلة التالية :

$$CH_3(CH_2)_4\overset{\overset{O}{||}}{C}NH_2 + 4OH^- + Br_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_4NH_2 + CO_3^{2-} + 2H_2O + 2Br^-$$

هكساناميد   **بنتيل أمين الاعتيادي ، 85%**

ونجد أن مجموعة الكاربونيل تُفقد على شكل CO_3^{2-} . وهذا يعني أن ترتب هوفمان يستخدم لتحضير أمين يحتوي على ذرة كاربون أقل من الأميد المبتدأ به .

ويتبين أن التفاعل يسير بخطـــوات متتابعـــة ، تتـــضمن الخطـــوة الأولى عملية برومة الأميد عند ذرة النتروجين ، بعـــد ذلـــك وفـــي خطـــوة منفصلة تفقد جزيئة برومو أميـــد بروتـــون مـــن ذرة النتـــروجين لتكـــوين أنيون غير مستقر .

وبعد ذلك تحدث عملية الترتب في الخطوة الثالثة والتي هي مـــشابهة لهجرة 1 ، 2 والتي تم التطرق اليها سابقاً ، سينتج عن عملية الترتب تكـــون مركب ايزوسيانيت .

وهذا النوع من المركبات يمكن أن يكون مستقراً تحت ظروف خاصة ، ولكن ليس تحت ظروف قاعدية لتكوين الأمين وأيون الكاربونات . توضح المعادلات التالية هذه الميكانيكية :

$$RC(=O)\ddot{N}H_2 + OH^- \rightleftharpoons \left[RC(=O)\ddot{\underset{..}{N}}H\right] \xrightarrow{Br_2} , RC(=O)\ddot{N}HBr + Br^- \qquad (أ)$$

$$RC(=O)\ddot{N}HBr + OH \rightleftharpoons \left[RC(=O)\ddot{\underset{..}{N}}Br\right] + H_2O \qquad (ب)$$

أنيون غير مستقر

$$\left[R-C(=O)-\ddot{\underset{..}{N}}-Br\right]^- \longrightarrow R-\ddot{N}=C=O + Br^- \qquad (جـ)$$

ايزوسيانيت

$$RN=C=O \xrightarrow[H_2O]{OH^-} \left[RNHC(=O)O^-\right] \xrightarrow[H_2O]{OH^-} RNH_2 + CO_3^{2-} \qquad (د)$$

تفاعـــــلات الأمينـــات :

لما كانت الأمينات ، من الأنواع الثلاثة ، تحتوي علـــى زوج مـــن الالكترونات غير المشتركة ، فإنها ستشبهه بالتأكيد الأمونيا في العديـــد مـــن الخواص الكيميائية .

وبالذات في ميلهم جميعاً لاستغلال هذا الـــزوج مـــن الالكترونـــات غير المشتركة في تكوين روابط جديـــدة والـــذي ســـينتج عنـــه تفـــاعلات الأمينات العامة مثل : قاعدتها ، فعاليتها كنيوكليوفيلات وكذلك تـــأثير هـــذه الالكترونات في زيادة فعالية الحلقة البنزينية التي يتصل اليهـــا النتـــروجين كمجموعة معوضة .

قاعدية الأمينات :

تتمكن الأمونيا والأمينات من منح زوج الالكترونات الموجـــود فـــي المدار الملئي غير المرتبط بذرة النتروجين إلى ذرة أو أيون أو جزيئة فيهـــا نقص أو شحنة في الالكترونات .

ويعدّ الأمين قاعـــدة ضـــعيفة فـــي المحلـــول المـــائي حيـــث أنـــه يكتسب بروتوناً من جزيئة الماء في تفاعل حامض – قاعدة متعاكس وكمـــا بالمعادلة التالية :

$$(CH_3)_3N: + H - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H \rightleftharpoons (CH_3)_3N^+H + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H^-$$

تحويل الأمينات إلى أميدات معوضة

من المعلوم أن الأمونيا يمكنها التفاعل مـــع كلوريـــدات الأحمـــاض العضوية لتنتج الأميدات ، والأميدات كما يعـــرف الطالـــب أنهـــا مركبـــات استبدلت فيها ذرة كلور كلوريد الحامض بمجموعة NH_2 – .

$$NH_3 + R-C(=O)-Cl \longrightarrow R-C(=O)-NH_2$$

كلوريد الحامض   أميـــــد

كذلك فإنه ليس من الغريب أن يتفاعل كلوريد الحـــامض الـــسلفوني (كلوريد السلفونيل) مع الأمونيا لينتج سلفوناميد كما بالمعادلة التالية :

$$NH_3 + Ar-S(=O)_2-Cl \longrightarrow Ar-S(=O)_2-NH_2$$

كلوريد السلفونيل   سلفوناميد

وفي هذين التفاعلين استغل نتروجين الأمونيا زوج الالكترونات غير المشتركة ليعمل كعامل نيوكليوفيلي يطرد ذرة الكلــور علــى شــكل أيــون الكلوريد عند مهاجمته لذرة كاربون الكاربونيل . وفي حالـــة التفاعــل مـــع كلوريد الحامض أو ذرة الكبريت في جزيئة كلوريد السلفونيل .

علماً أن الأمينات الثالثية هي مركبات قاعدية إلا أنها تفشل في تكوين الأميدات أو السلفوناميدات (تحت ظروف تفاعل هانزنبرج والذي سنــشرحه لاحقاً) وذلك بسبب عدم إمكانية فقدانها للبروتون بعد اتصالها للكـــاربون أو الكبريت وكما في المعادلات التالية :

$$RNH_2 \xrightarrow{R'COCl} R'CONHR$$

أمين أولي   أميد أحادي التعويض

$$R_2NH \xrightarrow{R'COCl} R'CONR_2$$

أمين ثانوي   أميد ثنائي التعويض

$$R_3N \xrightarrow{R'COCl} \text{لا يتفاعل}$$

ويمكن استغلال تحضير السلفوناميدات للكشف عن الأمينات المستخدمة في مثل هذه التحضيرات فيما إذا كانت أولية ، ثانوية أو ثالثية معتمدة بذلك على حامضية ذرة الهيدروجين المتصلة على النتروجين في السلفوناميد . ويسمى هذا الكشف بكشف هانزنبرج للأمينات وكما توضح المعادلات التالية :

حامضي

$$1° \quad \underset{\text{أمين أولي}}{RNH_2} \xrightarrow[OH^-]{Cl-SO_2-C_6H_5} R\overset{H}{\overset{|}{\ddot{N}}}-SO_2-C_6H_5 \xrightarrow[-H_2O]{OH^-}$$

$$\underset{\text{أنيون السلفوناميد ذائب في القاعدة}}{R\ddot{\underset{..}{N}}-SO_2-C_6H_5} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{السلفوناميد غير ذائب بالحامض}}{RNH-SO_2-C_6H_5}$$

لا يوجد هيدروجين حامضي

$$2° \quad \underset{\text{أمين ثانوي}}{R_2NH} \xrightarrow[OH^-]{Cl-SO_2-C_6H_5} \underset{\text{السلفونيد غير ذائب بالقاعدة أو الحامض}}{R_2\ddot{N}-SO_2-C_6H_5}$$

$$3° \quad R_3N \xrightarrow[OH^-]{Cl-SO_2-C_6H_5} [\,R_3N^+-SO_2-C_6H_5\,]_{Cl} \xrightarrow{OH^-} R_3N + {}^-OSO_2-C_6H_5$$

غير مستقر في القاعدة وسوف لا يلاحظ أي تغير

$$\xrightarrow{H^+} \underset{\text{ذائب في الحامض}}{\overset{Cl^-}{R_3N^+} + HOSO_2-C_6H_5}$$

وتسمى الأميدات المعوضة على أساس أنها مشتقة من الأميدات غير المعوضة ، إلا أنه في بعض الحالات الأخرى وبالذات عندما تتضمن

الأمينات الاروماتية فإن الأميد يسمى على أساس أنه مشتق مـن مجموعـة الأسيل ، وكما في الأمثلة التالية :

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-C_2H_5$$

N- ميثيل – N- ايثيل بنزاميد

$$CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$$

N,N – ثنائي ميثيل بروبيوناميد

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}NHC_2H_5$$

N- ايثيل اسيتاميد

$$C_6H_5NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}C_6H_5$$

بنزانيليد

$$C_6H_5NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$$

اسيتانيليد

السلفانيل أميد

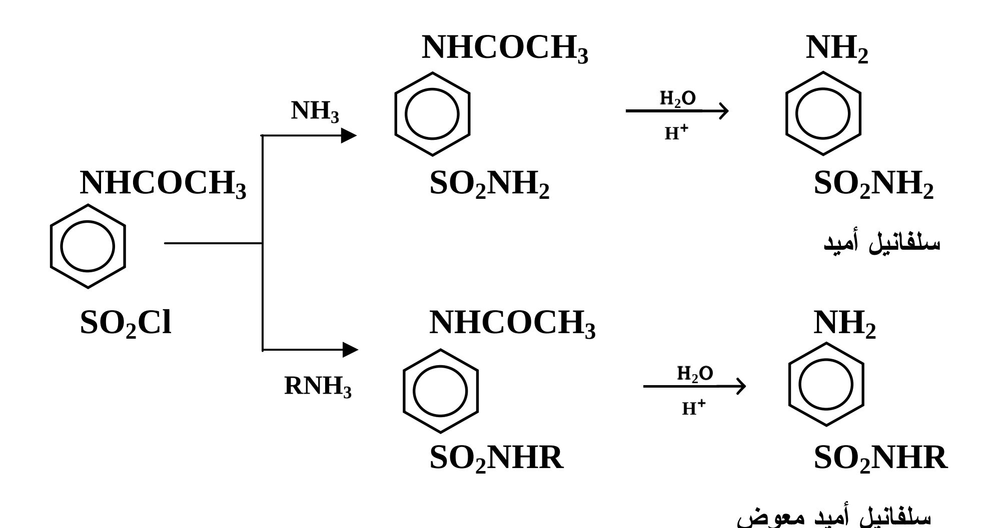
يعدّ أميد حامض السلفونيل (السلفونيل أميـد) وبعـض الأميـدات المعوضة الأخرى من المركبـات العـضوية المهمـة بايولوجيـاً وتـسمى بأدوية السلفا . تحضر السلفوناميدات بتأثير كلوريد السلفونيل على الأمونيـا أو الأمين .

ويسبب وجود مجموعة أمينو حرة في جزيئـة حـامض الـسلفونيك بعض المشاكل التحضيرية : فأنه مـثلاً إذا رُغـب فـي تحويـل حـامض السلفانيليك إلى كلوريد الحامض ، فأن مجموعة السلفونيل لأحدى الجزيئـات ستهاجم مجموعة الأمين الحرة لجزيئة ثانية لتكوين ارتباط أميدي .

ولقد تم الوصول إلى حل للتغلـب علـى هـذه الـصعوبة وذلـك من خلال وقايـة أو حمايـة مجموعـة الأمـين باسـيلتها قبـل تحـضير كلوريد السلفونيل . وتحـضر الـسلفانيل أميـد والمركبـات ذات العلاقـة بالطريقة التالية :

$$NH_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} NHCOCH_3 \xrightarrow{ClSO_3H} NHCOCH_3 \; (SO_2Cl)$$

اسيتانيليد   كلوريد – بارا – اسيتاميدو بنزين سلفونيك



<u>التفاعل مع حامض النتروز</u>

لقد وجد أن الأمينات بأنواعها المختلفة (اليفاتية أو أروماتية) يمكنها التفاعل مع حامض النتروز : الذي يحضر آنياً من تفاعل حامض الهيدروكلوريك مع نترايت الصوديوم . لتعطي نواتج معتمدة على نوع الأمين المتفاعل .

فمثلاً يتفاعل الأنيلين والأمينات الأروماتية الأخرى مع حامض النتروز البارد وفي محلول حامض الهيدروكلوريك لتكون كلوريدات أريل ديازونيوم ($ArN_2^+Cl^-$) أو أملاح الديازونيوم .

وهذه الأملاح فعالة جداً لذلك يجب إجراء التفاعل مع التبريد عند ظروف صفر ° م تقريباً (أملاح الكيل ديازونيوم $RN_2^+Cl^-$ وكما سنرى فعالة جداً بحيث أنها تكون غير مستقرة حتى في الظروف الباردة كما يلي :

$$C_6H_5-NH_2 + NaNO_2 + HCl \xrightarrow{\text{صفر}\ ^\circ\text{م}} C_6H_5-N^+\equiv N\ Cl^- + H_2O$$

أنيلين   كلوريد بنزين ديازونيوم

وترجع الفعالية العالية لهذه الأملاح إلى الميل العالي لطرد غاز النتروجين N_2 ، لهذا فأنه يمكن استبدال مجموعة الديتزونيوم بنيوكليوفيلات مختلفة مثل I^- . كذلك فأن الأمينات الالكيلية الأولية تتفاعل مع نترايت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك لتعطي ملح الديازونيوم الالكيلي .

وهو كما وضحنا من قبل غير مستقر مما سيؤدي إلى تفككه إلى خليط من الكحول والالكيل الناتجين بالإضافة إلى N_2 . وتسير عملية التفكك بطريق الكاتيون الكاربوني وكما يلي :

$$(CH_3)_2CHNH_3 \xrightarrow[0^o]{NaNO_2,\ HCl} (CH_3)_2CH-N_2^+\ Cl^- \xrightarrow{-N_2,\ -Cl^-}$$

ايزوبروبيل أمين (أمين أولي)   كلوريد ايزوبروبيل ديازونيوم

$$[(CH_3)_2CH^+] \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHOH + CH_3CH=CH_2$$

وتتفاعل الأمينات الثانوية ، اليفاتية كانت أم اروماتية مع حامض النتروز لتعطي مركبات N – نتروزو أمينات : مركبات تحتوي على مجموعة –N-N=O . ولقد وجد أن العديد من هذه المركبات هي مركبات مشجعة لتكوين السرطان كما يلي :

$$C_6H_5-NHCH_3 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} C_6H_5-N(CH_3)-NO + H_2O$$

N – ميثيل أنيلين
أمين ثانوي

N– نتروزو – N – ميثيل أنيلين

ويمكن التعرف على الأمينات من خلال تفاعلها مع حامض النتروز . فلقد وجد أنها تعاني من تفاعل اليكتروفيلي تعويضي على الحلقة لتكون مركبات نتروزو فيها اتصلت مجموعة إلى الكاربون وليس النتروجين .

ويعزى السبب في ذلك إلى ازدياد فعالية الحلقة من خلال مجموعة – NR_2 المنشطة لمثل هذه التفاعلات كما بالمعادلة التالية :

$$(CH_3)_2N-C_6H_5 \xrightarrow{NANO_2, HCl, 0-10^{\circ}} (CH_3)_2N-C_6H_4-N=O$$

N,N – ثنائي ميثيل أنيلين
أمين ثالثي

بارا – نتروزو – N,N – ثنائي ميثيل أنيلين

بينما تعاني الأمينات الثالثية الالكيلية من فقدان مجموعة الكيل لتعطي مشتقات N– نتروزو للأمينات الثانوية .

<u>الاستبدال بمجموعة HO- : تحضير الفينولات</u>

إن إحدى الطرق المهمة لتحضير الفينولات معملياً هي من خلال تفاعل أملاح الديازونيوم مع الماء المحمض المغلي ، يحدث التفاعل وبصورة بطيئة في محاليل الديازونيوم المائية الباردة ، لهذا السبب يجب استخدام أملاح الديازونيوم وبصورة مباشرة بعد تحضيرها وذلك تجنباً لتفاعلها مع الماء ، وكما في المعادلة التالية :

$$m\text{-}NO_2C_6H_4N_2^+Cl^- \xrightarrow[100^\circ]{H_2O,\ H^+} m\text{-}NO_2C_6H_4OH$$

ميتا – نترو كلوريد بنزين ديازونيوم   ميتا – نترو فينول

الاستبدال بهيدروجين :

يمكن استبدال مجموعة الديازونيوم بهيدروجين بعدد من العوامل المختزلة ، إلا أن العامل الأكثر استخداماً لهذا الغرض هو حامض الهايبوفوسفور H_3PO_2 ، حيث تعد هذه الطريق المثلى لحذف مجموعة – NH_2 من الحلقة الاروماتية .

وتجرى العملية وبساطة بتوليد أملاح الديازونيوم بوجود حامض الهايبوفوسفور ونتيجة لذلك سيتحرر النتروجين ويتأكسد حامض الهايبوفوسفور إلى حامض الفوسفور H_3PO_2 وكما يتضح بالمعادلة التالية :

$$C_6H_5N_2^+Cl^- \xrightarrow[0-25^\circ]{H_3PO_2} C_6H_5-H$$

" الأسئلـــــــة "

1- أعط مثالاً لكل مما يأتي :

أ) أمين أولي　　　　ب) أمين ثانوي حلقي

جـ) ملح امونيوم رباعي　　　　د) ملح أريل ديازونيوم

هـ) أمين ثالثي اروماتي　　　　و) مركب ازو

2- وضح كلا من الحقائق المعروفة التالية :

أ) هكسيل أمين الحلقي أكثر ذوباناً في الماء من الهكسانول الحلقي .

ب) للثلاثي ميثيل أمين درجة غليان أقل من ثنائي ميثيل أمين .

جـ) ايثيل أمين له درجة غليان أعلى من ثنائي ميثيل أمين .

3- بدون الرجوع إلى الجداول الخاصة بالقاعدية رتب المركبات التالية فـــي كل مجموعة حسب زيادة قاعديتها :

أ) أمونيا ، أنيلين ، هكسين أمين حلقي

ب) أنيلين ، بارا – ميثوكسي أنيلين ، بارا – نترو أنيلين

جـ) ايثيـــــل أمـــــين ، ايثـــــانول أمـــــين (**$HOCH_2CH_2NH_2$**) و3- امينو – 1- بروبانول

4- وضح بالمعادلات كيف يمكنك تحضير كلا من الأمينات التالية مبتدئاً من المواد الأولية المؤشرة إزاءها :

أ) **N** ، **N**- ثنائي ايثيل أنيلين من البنزين

ب) ميتا – كلورو أنيلين من البنزين

جـ) بارا – كلورو أنيلين من البنزين

د) 1- امينو بنتان من 1- برومو بنتان

هـ) حامض 2- برومو – 4- ميثيل البنزويك من البنزين

و) 2 ، 6 ثنائي برومو ايودو بنزين من البنزين

ز) بارا – نتروزو – **N ، N**– ثنائي ميثيل أنيلين من البنزين

5- يحضر الكولين $(CH_3)_3{}^+NCH_2CH_2OH$ من تفاعل ثلاثي ميثيل أمين مع أوكسيد الأيثلين . وضح ما هي معادلة التفاعل وما هي الميكانيكية التي يمر من خلالها هذا التحضير .

6- أعط تراكيب وأسماء المركبات العضوية الناتجة من تفاعل نترايت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك مع كلاً من الأمينات التالية :

أ) **N**– ميثيل أنيلين ب) **N ، N**– ثنائي ايثيل أنيلين

جـ) بروبيل أمين الاعتيادي د) 2– امينو – 3– ميثيل بيوتان

هـ) بنزيدين (4 ، 4– ثنائي امينو باي فينيل) و) بنزيل أمين

7- ما هي في رأيك النواتج المتوقعة عند معاملة 1 مول من كل من الزايلوكائين والنوفوكائين مع كل مما يلي :

أ) 1 مول من حامض الكبريتيك المخفف .

ب) زيادة من حامض الهيدروكلوريك المخفف .

جـ) زيادة من قاعدة **NaOH** المخففة .

8- أكمل المعادلات الكيميائية التالية ، موضحاً اسم وتركيب الناتج أو النواتج العضوية :

أ) **N**– ميثيل أنيلين + انهيدريد الخليك .

ب) ثنائي ايثيل أمين + كلوريد ايزوفاليريل .

جـ) أنيلين + Br_2 (مذاب في ماء وبشكل زيادة) .

د) بارا – تولويدين + $HCl + NaNO_2$.

هـ) بروميد بنزيل+ **NaCN** ثم معاملة الناتج مع هيدريد ليثيوم ألومنيوم.

9- اكتب المعادلات الكيميائية لتفاعل الملح $P\text{-}CH_3.C_6H_5.N_2^+HSO_4$ مـــع كل من :

أ) سيانيد النحاسوز . ب) الماء ثم التسخين .

جـ) يوديد البوتاسيوم . د) كلوريد النحاسوز .

هـ) بارا – كريسول وقاعدة (OH^-) .

و) N ، N– ثنائي ايثيل أنيلين وقاعدة .

10- اقترح مخططاً تصنيعاً لتحضير كل من المركبات الأروماتية مبتدأ من المركبات المؤشرة إزائها ، يمكنك استخدام أي من العوامـل الاليفاتيـة وغير العضوية شرط أن تذكرها وظروف التفاعل عند كل خطوة من هذا التخطيط .

أ) 4 – ايودو – 3 – نترو تولوين من التولوين .

ب) 3 ، 5– ثنائي برومو أنيلين من التولوين .

جـ) حامض 3– برومو – 4 – ميثيل البنزويك من التولوين .

د) 2 ، 4 – ثنائي أمينو فينول من البنزين .

هـ) بارا – ميثيل بنزيل أمين من التولوين .

11- وجد أحد الكيميائين أنه عند معاملة بيوتيل أمين الاعتيادي مع محلـول مائي بارد لخليط من حامض الهيدروكلوريك ونترايت الـصوديوم فأنـه تكون لديه ما يلي :

1 – كلورو بيوتـان ، 2 – كلـورو بيوتـان ، 1 – بيوتـانول ، 3 – بيوتانول ، 1 – بيوتين ، 2 – بيوتين .

وغاز النتروجين كيف يمكنك مساعدته بتعليل تكون هذه النـواتج مـن خلال وضع الميكانيكية أو الميكانيكيات التي أدت إلى هذه النواتج .

12- كيف يمكنك باستخدام تفاعل فثاليميد جابريل أن تحضر كلاً من المركبات التالية :

أ) فينيل الألنين $(C_6H_5CH_2CH\ CO_2H)$ مع NH_2 على ذرة CH

ب) ليوسين $(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ CH\ CO_2\ H)$ مع NH_2 على ذرة CH

يمكنك استخدام أي من العوامل شرط أن تذكرها وظروف التفاعل .

13- هل يمكنك تفسير السبب الذي يجعل البايبريدين أكثر قاعدية من المورفولين

(حلقة سداسية) NH   O(حلقة سداسية)NH

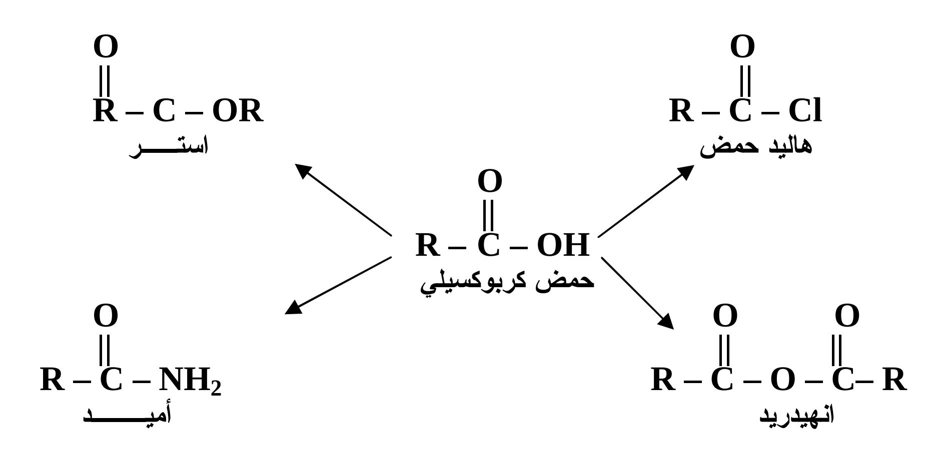
الباب الثالث عشر
مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

الباب الثالث عشر

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية أحادية القاعدية :

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مثل كلوريدات الأحماض والانهيدريدات والاسترات والاميدات . وجميعها تشترك في وجود مجموعة أسيل (R – C = O) ، حتى يطلق عليها مركبات أسيل . ويلاحظ أن مجموعة الهيدروكسيل في الأحماض استبدلت بذرة أو مجموعة معينة .



وتحضر هذه المشتقات من الأحماض الكربوكسيلية ، كما أنها تتحول بمعدلات متفاوتة عند التميؤ إلى الأحماض الكربوكسيلية ذاتها . وتتميز كلوريدات الأحماض بأنها أكثر فاعلية من المشتقات الأخرى ، تتبعها الانهيدريدات ثم الاسترات وأخيراً الاميدات .

أولاً : كلوريدات الأحماض :

تعتبر كلوريدات الأحماض من أكثر مشتقات الأحماض الكربوكسيلية فاعلية ، وفيها نجد أن ذرة كلور حلت محل مجموعة هيدروكسيل الحمض ، ولكلوريدات الأحماض استخدامات كثيرة في تحضير الكثير من المركبات العضوية المختلفة ، حيث يمكن تحويلها بكل سهولة ويسر إلى الأحماض ذاتها والمشتقات الأخرى .

تحضير كلوريدات الأحماض :

تحضر كلوريدات الأحماض بتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع أحد الكواشف التالية مثل : **PCl_3** أو **PCl_5** أو **$SOCl_2$** كما يلي :

$$R - COOH + PCl_5 \longrightarrow R\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - Cl + POCl_3 + HCl$$

$$R - COOH + SOCl_2 \longrightarrow R - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - Cl + HCl + SO_2$$

ومن الناحية العملية فإن كلوريدات الأحماض أكثر استخداماً من البروميدات أو اليوديدات . وكما تبين فإن كلوريد ثيونيل أكثر استخداماً حيث تكون نواتج تحلله مواد غازية (**HCl, SO_2**) يمكن التخلص منها بسهولة . وإذا ما أريد تحضير البروميدات فيستخدم ثالث أو خامس بروميد الفوسفور أو مخلوط من البروم والفوسفور الأحمر للتفاعل مع الحمض الكربوكسيلي .

فاعلية مشتقات الأحماض :

تبرز كلوريدات الأحماض من بين مشتقات الأحماض الكربوكـــسيلية الأخرى كأكثرها فاعلية في تفاعلات الإبدال النيوكليــوفيلي ، بينمـــا تكــون الاميدات أقلها فاعلية . كما يلي :

$$\mathrm{R\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl} > \mathrm{R\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R} > \mathrm{R\ \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\ O\,R} > \mathrm{R\ \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\ NH_2}$$

أميد   **استر**   **انهيدريد**   **كلوريد حمض**

ولذا فأنه يمكن تحضير مشتقات الأحماض بدرجات غليان أقل مـــن درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية المقابلة لها فـــي الأوزان الجزيئيـــة ، ويعود ذلك إلى غياب ظاهرة الرابطة الهيدروجينية في الكلوريدات .

وكلوريدات الأحماض سوائل لها روائح نفاذة ، وعادة ما تستخدم في دواليب الغازات السامة في المختبرات ، وقابلة للتحلل المائي إلـــى الحمــض الكربوكسيلي المقابل حتى عند ظروف عادية .

الخواص الكيميائية :

تتفاعل كلوريدات الأحماض مع العديد من الكواشـــف النيوكليوفيليـــة مثل الماء والامونيا والأمينات الأوليـــة والثنائيـــة والكحـــولات والفينـــولات وكواشف جرينيارد . كما تتفاعل مع أملاح الأحماض الكربوكـــسيلية ويـــتم اختزالها وتستخدم ككواشف أسيله على مركبات اروماتية في وجود كلوريـــد الالومنيوم اللامائي :

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + NaOOCCH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

كلوريد استيل — اسيتات الصوديوم — انهيدرديد الخليك

أسيلة فريدل – كرافش

$$C_6H_6 + CH\ \overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + HCl$$

استيوفينون

يستخدم البلاديوم المخفف بالكبريت كحافز لتحويل كلوريدات الأحماض إلى الالدهيدات وهو ما يطلق عليه باختزال روزموند . وفيما يلي بعض تفاعلات كلوريدات الأحماض :

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HCl$$

حمض كربوكسيل

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{NH_3} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HCl$$

اميد

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{CH_3NH_2} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)-H + HCl$$

اميد احادي التفرع

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{(CH_3)_2NH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_3)_2 + HCl$$

اميد ثنائي التفرع

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{R\text{-}OH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + HCl$$

استر

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{C_6H_5OH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 + HCl$$

استر

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[H^+]{2RMgX} R-\underset{R'}{\overset{OH}{C}}-R + Mg(OH)X$$

كحول ثلثي

<u>التفاعل مع كواشف جرينيارد :</u>

تتفاعل كلوريدات الأحماض مع جزيئين من كاشف جرينيارد لتعطي في المرحلة الأولى كيتون الذي بدوره يتفاعل يتبعه تميؤ ليعطي كحول ثلثي .

<u>التفاعل مع ديازوميثان :</u>

تتفاعل كلوريدات الأحماض مع ديــازو ميثــان لتعطــي الحمــض الكربوكسيلي الذي يليه في السلسلة (أي بزيادة مجموعة ميثلين) :

$$RCOCl \ + \ CH_2N_2 \xrightarrow{H_2O} RCH_2COOH$$

<u>ثانياً : أنهيدريدات الأحماض :</u>

تعتبــر الانهيدريــدات أو انهيدريــدات الأحمــاض إحــدى مشتقات الأحماض الكربوكسيلية وتأتي بعــد كلوريــدات الأحمــاض مــن حيث الفاعلية .

<u>تحضير الانهيدريدات :</u>

يمكن استخدام إحدى الطرق التالية لتحضير انهيدريد معين :

1- <u>من جزيئي حمض كربوكسيلي :</u>

تتكون الانهيدريدات يفقد جزئ ماء عند تسخين جزيئين من حمــض كربوكسيلي :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH+H-O\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R+H_2O$$

ويمكن أن تكون الانهيدريد المتكونـــة متماثلـــة إذا كـــان الجزيئـــان متماثلان ، أو غير متماثلان عند استخدام حمضين مختلفين ، ويستثنى مـــن ذلك حمض الفورميك حيث يتحلل عند التسخين إلى **CO** .

2− <u>من تفاعل كلوريد حمض وملح صوديومي لحمض :</u>

يتم تقطير مخلوط من ملح صـــوديومي لحمـــض (مثـــل اســـيتات الصوديوم اللامائي المنصهر) وكلوريد حمض (مثـــل كلوريـــد اســـيتيل) ليعطي انهيدريد الخليك .

$$\mathbf{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl + NaO\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + NaCl}$$

كلوريد استيل   اسيتات الصوديوم   انهيدريد الخليك

3− <u>تحضير الانهيدريدات الحلقية :</u>

تحضر الانهيدريدات الحلقية بتسخين أحماض ثنائيـــة الكربوكـــسيل (أحماض اليفاتية أو اروماتية) :

حمض سكسنيك $\xrightarrow[-H_2O]{300^\circ}$ انهيدريد سكسنيك

حمض فثاليك $\xrightarrow[-H_2O]{250^\circ}$ انهيدريد فثاليك

حمض ماليك $\longrightarrow$ انهيدريد ماليك

تحضير انهيدريد الخليك صناعياً :

تحضر انهيدريد الخليك صناعياً بتفاعل حمض الخليك وكيتين الـــذي يتكون بتفكك حمض الخليك أو الأسيتون :

$$\underset{\text{حمض الخليك}}{CH_3COOH} \xrightarrow[500^\circ]{AlPO_4} \underset{\text{كيتين}}{CH_2=C=O} \xleftarrow{750^\circ} \underset{\text{أسيتون}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3}$$

$$CH_2=C=O + CH_3COOH \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

2- أما الطريقة الأخرى فتشتمل تمرير الاستيلين إلى حمض الخليـــك الـــذي يحتوي على كمية بسيطة من خلات الزئبق وحمض الكبريتيك :

$$HC\equiv CH + CH_3COOH \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3CHO$$

ونجد أن انهيدريدات الأحماض الأولى تكون سوائل لها روائح نفاذة ، فانهيدريد الخليك تغلي عند درجة حرارة 139°م وتذوب في الماء بحـــوالي 12% وهي أهم انهيدريد وأكثر استخداماً في المختبرات .

الخواص الكيميائية :

الانهيدريدات مواد ذات فاعلية كبيرة ، يمكنها التفاعـــل مـــع المـــاء والكحولات والأمينات شأنها شأن كلوريدات الأحماض ، ولكنها أقـــل منهـــا فاعلية . ويلاحظ أن أحد النواتج الجانبية لتفاعلات انهيدريـــد الخليـــك مـــع الكواشف الأخرى هو حمض الخليك .

<u>تفاعلات الانهيدريدات :</u>

يمكن تمثيل تفاعلات الانهيدريدات باستخدام انهيدريد الخليك كمثـــال على ذلك :

انهيدريد الخليك: $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

$$\xrightarrow{H_2O} 2CH_3COOH$$

حمض الخليك

$$\xrightarrow{CH_3CH_2OH} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,CH_2CH_3 + CH_3COOH$$

اسيتات الايثيل

$$\xrightarrow{NH_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + CH_3COOH$$

اسيتا ميد

$$\xrightarrow{C_6H_5NH} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,NH-C_6H_5 + CH_3COOH$$

فينيل اسيتا ميد

$$\xrightarrow{C_6H_5OH} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\,O-C_6H_5 + CH_3COOH$$

اسيتات فينيل

$$\xrightarrow[LiAlH_4]{4(H)} 2\,CH_3CHO + H_2O$$

اسيتالدهيد

ثالثـــاً : الاستـــــرات :

الاسترات إحدى مشتقات الأحماض الكربوكسيلية والصيغة العامة لها

$$R - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O\,R'$$

وهي مركبات متعادلة ، ولها درجات غليان أقل من درجات غليـــان الأحماض الكربوكسيلية أو الكحولات المقابلة لها في الأوزان الجزيئية وذلك لعدم قدرة الاسترات على إنشاء الروابط الهيدروجينية .

ولنفس السبب فإن للاسترات ذائبية محدودة في الماء . وللاســـترات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نكهات وروائح زكية ومحببة وعـــادة مـــا تضاف إلى كثير من الأطعمة وأنواع العصير المختلفة وكذلك العطور وغير ذلك .

طرق تحضير الاسترات :

يمكن تحضير الاسترات بإحدى الطرق التالية :

1- الاسترة :

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات في وجود عامل مساعد مثل حمض الكبريتيك المركز أو كلوريد الخارصين اللامائي أو غاز كلوريد الهيدروجين ، حيث يتم انتزاع عناصر الماء من محـــيط التفاعـــل لتعطـــي أسترات . كما يلي :

$$RCOOH + R'OH \xrightleftharpoons{H^+} RCOOR' + H_2O$$

$$CH_3\,COOH + CH_3\,CH_2\,OH \rightleftharpoons CH_3\,COOCH_2\,CH_3 + H_2O$$

حمض الخليك   كحول ايثيل   اسيتات الايثيل

$$C_6H_5COOH + CH_3OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} C_6H_5COOCH_3 + H_2O$$

حمض بنزويك   كحول ميثيل   بنزوات الميثيل

وتُحدد سرعة التفاعل بنوعية الكحول والحمض ، حيث تكون أسرع عند استخدام الكحولات الثلثية وأحماض لا توجد فيها إعاقة فراغية . ويتم التوصل إلى معرفة ميكانيكية التفاعل باستخدام كحول الميثيل الثقيل (O^{18}) وحمض البنزويك في وجود غاز **HCl** حيث أن الماء الناتج من تفاعل الاسترة يتكون بانتزاع مجموعة هيدروكسيل الحمض مع ذرة هيدروجين من الكحول . كما يلي :

$$C_6H_5COOH + H-O^{18}-CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_5COO^{18}CH_3 + H_2O$$

2- <u>من أملاح الفضة :</u>

تتكون الاسترات عند غلي أملاح الفضة للأحماض الكربوكسيلية مع هاليدات الكيل في محلول كحولي كما يلي :

$$RCOOAg + R'-Br \longrightarrow RCOOR' + AgBr$$

3- <u>من الأحماض الكربوكسيلية :</u>

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع محلول دايزو ميثان في مذيب ايثر لتحضير أسترات الميثل كما يلي :

$$RCOOH + CH_2N_2 \xrightarrow{\text{ايثر}} RCOOCH_3 + N_2$$

استر ميثيل

4- من تفاعل كلوريدات الأحماض والانهيدريدات مع الكحولات :

تتفاعل الكحولات والفينولات وكذلك الانهيدريدات في وجود قاعـــدة لتعطي أسترات كما يلي :

$$CH_3COCl + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOCH_2\,CH_3 + HCl$$

كلوريد استيل　　كحول ايثيل　　اسيتات الايثيل

$$CH_3COCl + C_6H_5-OH \longrightarrow CH_3\,COO-C_6H_5 + HCl$$

ايثانوات الفينيل

$$CH_3OH + CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}\,O\,\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}\,CH_3 \longrightarrow CH_3\,COOCH_3 + CH_3COOH$$

كحول ميثيل　　انهيدريد الخليك　　ايثانوات الميثيل

1- استخدام كبريتات ثنائي الالكيل :

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية في محلول قاعدي مع كبريتات ثنائي ميثيل (أو ثنائي ايثيل) لتحضير أسترات الميثيل والايثيل كما يلي :

$$RCOOH + (CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{NaOH} RCOOCH_3$$

$$RCOOH + (CH_3CH_2)_2SO_4 \xrightarrow{NaOH} RCOOCH_2\,CH_3$$

تفاعـــــلات الاستــــرات :

1- التمـــــــيؤ :

أ- تميؤ حمضي : تستخدم الأحماض المخففة وكمية كبيرة من المـــاء لـــدفع الاتزان نحو اليمين إلا أن التميؤ عادة ما يكون بطيئاً . كما يلي :

$$CH_3\,COOCH_2-CH_3 + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3\,COOH + CH_3\,CH_2OH$$

ب– تميؤ قاعدي :

تتميأ الاسترات بدرجة أفضل وأسرع بواسطة محلول مائي لقواعـــد قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم لتعطي كحول وملح صوديومي للحمض الذي عادة ما يضاف إليـــه حمــض هيــدروكلوريك للحــصول علـــى الحمــض الكربوكسيلي كما يلي :

$$RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOO\bar{N}a^{+} + R'OH$$

$$\downarrow H^{+}$$

$$RCOOH$$

2– تفاعل الاسترات مع الامونيا :

تتكون الاميدات عند تسخين الاسترات مع النشادر :

$$CH_3\,COO\,CH_2\,CH_3 + NH_3 \longrightarrow CH_3\,CONH_2 + CH_3\,CH_2\,OH$$

كما تتفاعل الاميدات أحادية التفرع وثنائيـــة التفــرع عنـــد تفاعــل الاسترات مع الأمينات الأولية والثنائية كما يلي :

$$RCOOR' + NH_2CH_3 \longrightarrow RCONH\,CH_3 + R'OH$$

$$RCOOR' + NH\,(CH_3)_2 \longrightarrow RCON(CH_3)_2 + R'OH$$

كما تتفاعل الاسترات مع بعض مشتقات الامونيا مثل الهيدرازين في محلول كحولي كما يلي :

$$CH_3\,COO\,CH_2\,CH_3 + NH_2\,NH_2 \longrightarrow CH_3\,CONHNH_2$$

اسيتات ايثيل   هيدرازين   اسيتاهيدرازيد

3- اختزال الاسترات :

يمكن للاسترات أن تختزل بهيدروجين نشط نشطه مثل هيدريد ليثيوم الومنيوم ، حيث يختزل الشق الحمضي إلى كحول بنفس عدد ذرات الكربون :

$$\mathbf{RCOOR + 4(H) \longrightarrow RCH_2OH + R\ OH}$$

$$C_6H_5COOH_3 + 4(H) \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + CH_3OH$$

4- تكاثف كليزن :

تتكاثف الاسترات التي لديها ذرات هيدروجين من نوع ألفا مع ذاتها في وجود قاعدة مثل ايثوكسيد الصوديوم لتعطي نواتج أسترات كيتونية :

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OCH_2CH_3 + H\,CH_2COOCH_3 \xrightarrow{NaOET} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2{-}COOCH_2CH_3$$

اسيتات الايثيل — اسيتات الايثيل — اسيتواسيتات الايثيل

رابعاً : الاميـــــدات :

الاميــدات هــي النــوع الرابــع مــن مــشتقات الأحمــاض الكربوكــسيلية وفيهــا اســتبدلت بمجموعــة الهيدروكــسيل الخاصــة بالأحماض مجموعة أمين .

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

أميـــــد

كما يمكن أن تكون الامية أحادية أميد أو ثنائية التفـــرع علـــى ذرة النيتروجين .

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \qquad R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N\begin{matrix} H \\ R' \end{matrix}$$

ومن ضمن مشتقات الأحماض تعتبر الاميدات أقلها فاعلية . وتسمى الأميدات كما بالجدول التالي :

الصيغـــــة	التسمية الشائعة	التسمية المنهجية
$HC\ ONH_2$	فورماميد	ميثاناميد
$CH_3\ CONH_2$	اسيتاميد	ايثاناميد
$CH_3\ CH_2\ CONH_2$	بروبيوناميد	بروباناميد
$C_6\ H_5\ CONH_2$	بنزاميد	بنزاميد
$HCON\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)	N,N ثنائي ميثيل ميثا ناميد
$NO_2-C_6H_4-CONHCH_3$		N- ميثيل بارانيتروبنزاميد
$CH_3\ CH_2\ \underset{\underset{CH_3}{\mid}}{CH}\ CONH_2$		2- ميثيل بيوتاناميد
$CH_3\ CON\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$	N ميثيل اسيتاميد	N- ميثيل ايثاناميد

<u>خـــواص الاميــــدات :</u>

الاميـــدات مركبـــات قطبيـــة تعمـــل مـــن خلالهـــا ظـــاهرة الرابطة الهيدروجينية ولذا فإن معظم الاميـــدات تكـــون مـــواد صـــلبة لهـــا

درجات انصهار مرتفعة كما أنها تذوب إلى حد معــين فـــي المـــاء أكثـــر من مثيلاتها من الاسترات .

وبالرغم من أن الاميدات تحتوي على مجموعـــة أمـــين ، فليـــست لها صفة قاعدية وذلك لوجود مجموعة الكربونيل الحمضية التي تعادل كـــل منها تأثير الأخرى ، لذا تعتبر الاميدات مواد أمفوتيرية تـــسلك كقواعـــد أو أحماض ضعيفة .

<u>طرق تحضير الاميدات :</u>

تحـــضر الاميـــدات بإحـــدى الطـــرق التاليـــة ، فمـــثلاً يمكـــن تحضير استياميد :

1) بتسخين خلات الامونيوم في وجود حمض الخليك

$$\mathbf{CH_3\ COONH_4 \xrightarrow[\text{حرارة}]{CH_3\,COOH} CH_3\ CONH_2\ +\ H_2O}$$

استياميد

2) من تفاعل الامونيا مـــع كلوريـــدات الأحمـــاض أو الانهيدريـــدات أو الاسترات :

$$\mathbf{CH\ COCl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3\ CONH_2\ + NH_4Cl}$$

$$\mathbf{CH_3\ \overset{\overset{O}{||}}{C}\ O\ \overset{\overset{O}{||}}{C}\ CH_3 + 2NH_3 \longrightarrow CH_3\ CONH_2\ + CH_3COONH_4}$$

$$\mathbf{CH_3\ COOCH_3 + NH_3 \longrightarrow CH_3\ CONH_2\ + CH_3\ OH}$$

تفاعـــــلات الاميـــــدات :

1- التميــــــؤ :

يمكن للاميدات التحلل مائياً بغليها مع حمض أما قاعدة مخففة وفـــي حالة استخدام حمض يكون الناتج في صورة حمض أما في حالـــة اســـتخدام القواعد فيتكون ملح الحمض :

$$RCONH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} RCOOH + NH_4^+$$

$$RCONH_2 + H_2O \xrightarrow{H^-} RCOONa + NH_3$$

2- اختزال الاميدات :

تختزل الاميدات بواسطة هيدريد ليثيوم الومنيوم إلى الأمينات المقابلة والمشتملة على نفس عدد ذرات الكربون .

$$RCONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2\,NH_2 + H_2O$$

3- تحويلها إلى نيتريلات :

يتم انتزاع عناصر الماء من الاميدات بواسطة خامس أكسيد الفوسفور لتتحول إلى سيانيدات الكيل أو نيتريلات :

$$\underset{\text{اسيتاميد}}{CH_3\,CONH_2} \xrightarrow{P_2O_5} CH_3\,C \equiv N + H_2O$$

4- التفاعل مع حمض النيتروز :

تتفاعل الاميدات غير المتفرعة مع حمض النيتروز ليتكون حمـــض كربوكسيلي وتصاعد غاز النيتروجين :

$$RCONH_2 + O = N - OH \longrightarrow RCOOH + N_2 + H_2O$$

5– تفاعل هرفمان للاميدات :

عند تفاعل الاميدات غير المتفرعة مع البروم في وجود هيدروكسيد الصوديوم يتكون أمين أولي يقل عن الاميد بذرة كربون واحدة .

$$C_6H_5CONH_2 \xrightarrow[\text{(NaOBr) أو}]{Br_2 / NaOH} C_6H_5NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + H_2O$$

بنزاميد ... اينلين

خامساً : الأحماض الهالوجينية :

الأحماض الهالوجينية مشتقات للأحماض الكربوكسيلية أحادية القاعدة والتي يمكن الحصول عليها باستبدال ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين (على مجموعة الكيل) بذرة أو ذرات هالوجين :

$$CH_2(Cl)COOH \qquad CH(Cl)_2-COOH \qquad CH_2(Br)CH_2COOH$$

حامض كلورو ايثانويك ... حامض 2,2 – ثنائي كلورو ايثانويك ... حامض – 3 – برومو بروبانويك

الخــــواص الطبيعيـــــة :

للأحماض الهالوجينية درجات انصهار ودرجات غليان أعلى من درجات الأحماض الأليفاتية المقابلة لها . ويؤثر نوع وموقع ذرة الهالوجين وعددها في الحمض الهالوجيني على قوة الحمض فنرى درجة تأين الأحماض يتبع الترتيب التالي :

$$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > ICH_2COOH$$

وأيضاً :

$$X_3C\ COOH > X_2\ CH\ COOH > X\ CH_2\ COOH > CH_3\ COOH$$

ويمكن شرح قوة الأحماض الهالوجينية إلى ظاهرة التأثير الحثي العالية لذرات الهالوجين التي يمكن لها سحب الالكترونات وبالتالي زيادة الحامضية . وكلما بعدت ذرة الهالوجين عن مجموعة الكربوكسيل ضعفت ظاهرة التأثير الحثي وبالتالي ضعفت قوة الحمض الهالوجيني .

طرق التحضير :

تعتمد طرق تحضير الأحماض الهالوجينية على موقع ذرة الهالوجين في الجزئ . ومن الطرق المستخدمة ما يلي :

(1) الهلجنة المباشرة :

$$CH_2COOH \xrightarrow{Cl_2} \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2COOH} \xrightarrow[hv]{Cl_2} \overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{CHCOOH}} \longrightarrow CCl_3COOH$$

يتفاعل الكلور أو البروم مع حمض كربوكسيلي في وجود الضوء لإعطاء حمض ألفا هالوجيني وبينما تتم البرومه على ذرة ألفا فقط ، يمكن للكلورة أن تحدث على ذرة ألفا وبيتا وجاما .

(2) من الأحماض ألفا – بيتا غير المشبعة :

تحضر أحماض بيتا الهالوجينية بتفاعل هاليدات الهالوجين مثل (HBR) على الأحماض ألفا وبيتا غير المشبعة (عكس قاعدة ماركينوكوف) كما يلي :

$$CH_2 = CH - COOH \xrightarrow{HBr} \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} - CH_2\,COOH$$

حامض بيتابرومو بروبانويك

(3) <u>من الأحماض الهيدروكسيلية :</u>

من الطرق الناجحة لتحضير أحماض ألفا وبيتا وجاما ودلتا الهالوجينية تفاعل الأحماض الهيدروكسيلية المقابلة لها مع هاليدات الأحماض أو هاليدات الفوسفور كما يلي :

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCOOH + 2PCl_5 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCOCl \xrightarrow{H_2O} CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H\,COOH$$

حامض 2– كلورو بروبانويك

<u>الخـــــواص الكيميائيــــــة :</u>

تظهر الأحماض الهالوجينية خواص مجموعتي الكربوكسيل وذرة الهالوجين مجتمعين فبسبب وجود الكربوكسيل **(-COOH)** الساحبة للالكترونات فإن ذرة الهالوجين تكون نشطة أكثر مما هي في هاليدات الكيل .

لذا فإننا نجد الأحماض الهالوجينية تتفاعل لتعطي أسترات هاليدات أحماض وأميدات الخ كما يمكن استبدال ذرة الهالوجين بذرات أو مجموعات أخرى مثل : **$-OH, -NH_2, -CN$** .

تفاعلات الأحماض الهالوجينية :

(1) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم :

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-COOH + NaOH \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}COONa \xrightarrow{HCl} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}\ COOH$$

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}CH_2COOH + KOH \xrightarrow[\text{مائي}]{} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}CH_2COOH \xrightarrow[OH_2]{\Delta} \underset{\text{حمض اكريليك}}{CH_2=CH\ COOH}$$

نرى أن أحماض بيتا الهالوجينية تتحول إلى أحماض بيتا الهيدروكسيلية ثم عند تسخينها في محلول قلوي تفقد بدروها جزئ ماء وتتحول إلى أحماض ألفا – بيتا غير المشبعة .

سادساً : الأحماض الهيدروكربوكسيلية :

الأحماض الهيدروكسيلية أحماض كربوكسيلية أحادية القاعدة حيث تكون إحدى ذرات هيدروجين مجموعة الألكيل قد استبدلت بمجموعة هيدروكسيل :

$$\underset{\text{حمض هيدروكسي ايثانويك}}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH_3}\ COOH} \qquad \underset{\text{حمض ألفا هيدروكسي}}{CH_3\ \underset{\underset{OH}{|}}{CH}\ COOH} \qquad \underset{\text{حمض بيتا هيدروكسي}}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}\ CH_2\ COOH}$$

بروبانويك   بروبانويك

الخـــواص الطبيعيـــة :

الأحماض الهيدروكسيلية مواد صلبة بيضاء أو سوائل ولهـا ذائبيـة عالية في الماء ، ولكنها لا تذوب كثيراً في الايثرات أو الكحولات ، كمـا أن لها درجات انصهار ودرجات غليان أعلى من درجات الأحماض الأليفياتيـة المقابلة لها .

(1) غليان الأحماض الهالوجينية بمحلول مائي قلوي أو محلـول كربونـات الصوديوم المائي :

$$\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}\,COOH \xrightarrow[\text{حرارة}]{H_2O} \underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}\,COOH$$

(2) تفاعل الأحماض الأمينية مع حمض النيتروز **($NaNO_2$ / HCl)**

$$\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH_2}COOH + HNO_2 \longrightarrow \underset{\substack{|\\ N=N-OH}}{CH_2}-COOH \xrightarrow{-N_2} \underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}\,COOH + N_2$$

وحيث أنه يتصاعد مول واحد من غاز النيتروجين لكل مجموعة أمين موجودة في الحمض الأميني فإنه يتم استخدام عدد الطريقـة لتحديـد عـدد مجموعات الأمين الطليقة في البروتينات .

(3) **اختزال الالدهيدات أو الكيتونات الحمضية :**

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-COOH + 2\,H \longrightarrow \underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}\,COOH$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\,COOH + 2\,H \longrightarrow CH_3-CH\,COOH$$

OH

<u>تأثير الحرارة على الأحماض الهيدروكسيلية :</u>

تتكون نواتج مختلفة عند تسخين الأحماض الهيدروكسيلية وذلك بسبب اختلاف مواقع مجموعة الهيدروكسيل في الحمض .

<u>أحماض بيتا هيدروكسي :</u>

$$CH_2 - CH_2 - COOH \xrightarrow[-H_2O]{\text{حرارة}} CH_2 = CH - COOH$$

(OH على ذرة الكربون الأولى)

(حمض غير مشبع الفايبتا)

(1) <u>التفاعل مع القواعد :</u>

تفاعل الأحماض الهيدروكسلية مع هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم المائية لتعطي أملاحاً :

$$R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - COOH + NaOH \longrightarrow R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - COONa + H_2O$$

(2) <u>التفاعل مع الكحولات لإعطاء أسترات :</u>

$$R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - COOH + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - COOR' + H_2O$$

(3) <u>التفاعل مع الأمونيا :</u>

يتكون ملح أمونيوم الذي يعطي أميد عند تسخينه :

$$R - \underset{|}{CH} - COOH + NH_3 \longrightarrow R - \underset{|}{CH} - COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{\text{حرارة}}$$

OH   OH $R{-}CH(OH){-}CONH_2$

(4) التفاعل مع أحماض عضوية :

مثل حمض الخليك أو كلوريد أسيتيل أو انهيدريد الخليك لتعطي أسترات :

$$R - CH(OH) - COOH + CH_3COOH \longrightarrow R - CH(OCOCH_3) - COOH$$

(5) التفاعل مع حمض الهيدروكلوريك :

$$R - CH(OH) - COOH + HCl \longrightarrow R - CH(Cl) - COOH$$

(6) التفاعل مع الصوديوم :

$$R - CH(OH) - COOH + 2Na \longrightarrow R - CH(ONa) - COONa$$

(7) التأكسـد :

تتأكسد الأحماض الهيدروكسيلية إما إلى الدهيدات أو كيتونات :

$$CH_2(OH) - COOH \xrightarrow{[o]} HC(=O) - COOH \xrightarrow{[o]} \begin{matrix} C(=O)OH \\ | \\ C(=O)OH \end{matrix}$$

O

حمض اوكساليك

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - COOH \xrightarrow{[o]} CH_3 - \overset{\overset{O}{||}}{C} - COOH$$

سابعاً : الأحماض الأمينية :

تحتوي الأحماض الامينية على مجموعتي أمين وكربوكسيل ويحـــدد موقع مجموعة الأمين بالنسبة لمجموعة الكربوكسيل باستخدام الأرقام العربية أو الحروف ألفا وبيتا وجاما . وتعتبر أحماض ألفا الأمينية أهم هذه المجموعة كونها الناتج النهائي لتميؤ الببتيدات والبروتينات . ويمكن تقسيم الأحمـــاض الأمينية إلى ثلاثة أنواع :

1- **الأحماض الأمينية المتعادلة** : التي تحتوي على عدد متساوٍ لمجموعـــة الأمين ومجموعات الكربوكسيل مثال جلايسين .

2- **الأحماض الأمينية القاعدية** : وتحتوي مثل هذه الأحماض على عدد أكبر من مجموعات الأمين عن مجموعات الكربوكسيل مثال :

$$\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}\ (CH_2)_2\ \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - COOH \quad \text{Lysine}$$

3- **الأحماض الأمينية الحمضية** : وبها مجموعات كربوكسيلية أكثـــر مـــن مجموعات الأمين :

$$HOOC - CH_2\ \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\ COOH$$

حامض اسبارتيك (حامض امينو سكسنيك)

الخواص الطبيعية للأحماض الأمينية وأهميتها :

الأحماض الأمينية مواد صلبة ولها درجات انصهار ودرجات غليان مرتفعة (تشبه المواد الصلبة الأيونية) ، تذوب في المذيبات القطبية (الماء) ولا تذوب في المذيبات العضوية وللأحماض الأمينية أهمية كبيرة حيث تمثل الوحدات الأساسية للبروتينات التي هي أساس معظم نشاطات الجسم .

طرق تحضير الأحماض الأمينية :

تفاعل جابريل :

وتكون النواتج في صورة نقية وتشمل تفاعل مشتق حمض ألفا هالوجيني مع فثليميد البوتاسيوم ثم تأين الناتج :

$C_6H_4(CO)_2N\text{-}K \xrightarrow{ClCH_2COOCH_2CH_3} C_6H_4(CO)_2N\text{-}CH_2COOCH_2CH_3$

$\xrightarrow{H_2O/HCl} NH_2CH_2COOH$ (جلايسين) $+ C_6H_4(COOH)_2$ (حمض فثاليك)

تفاعلات الأحماض الامينية :

الأسيلة : تتفاعل الأحماض الأمينية مع كلوريد أسيتيل أو أنهيدريد الخليك لتكوين مشتقات الأستيل :

$$NH_2CH_2\,COOH + CH_3COCl \longrightarrow NH(COCH_3)-CH_2\,COOH$$

ويمكن أيضاً إجراء التفاعل مع كلوريد البنزويل لإعطاء مشتقات بنزويل :

$$NH_2CH_2\ COOH + Ph\ COCl \longrightarrow NH - CH(COPh)_2\ COOH$$

NH – CH₂ COOH مع COPh مرتبطة بذرة النيتروجين:

$$NH_2CH_2\ COOH + Ph\ COCl \longrightarrow \underset{\displaystyle COPh}{\underset{|}{N}H} - CH_2\ COOH$$

(2) التفاعل مع القلويات وخماسي كلوريد الفوسفور والكحولات لتعطي أملاحاً وأسترات وهيدروكلوريد لكلوريد الأحماض :

$$NH_2CHRCOOR \xleftarrow[HCl_2]{R\,OH} NH_2CHR\ COOH \xrightarrow{NaOH} NH_2CHR\ COONa$$

(ملح حمض أميني)

(أستر)

$$NH_2CHR\ COOH \xrightarrow{PCl_5} HCl\ .\ NH_2\ CHR\ COCl$$

هيدروكلوريد لكلوريد حمض

(4) تأثيـــــر الحـــــرارة :

تفقد الأحماض الأمينية عند تسخينها عناصر الماء أو النشادر وذلـــك حسي نوعية الحمض :

تفقد أحماض بيتا الأمينية جزئ أمونيا لتعطي ألفا بيتا غير المشبعة :

$$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}} - COOH \xrightarrow[-NH_3]{\text{حرارة}} CH_2 = CH - COOH$$

حمض اكريليك

أما أحماض جاما أو دلتا الأمينية فإنها تفقد جزئ ماء لتعطي أميدات .

" الأسئلــــــة "

1- اذكر طرق تحضير كلوريدات الأحماض .

2- وضح ما يلي :

أ- فاعلية مشتقات الأحماض

ب- خواص كلوريدات الأحماض

3- اذكر بعض التفاعلات الهامة لكلوريدات الأحماض .

4- بين كيف يمكن تحضير الانهيدريدات .

5- وضح كيف يمكن تحضير انهيدريد الخليك صناعياً .

6- اذكر أهم تفاعلات الأنهيدريدات .

7- اذكر بعض طرق تحضير الاسترات .

8- بين بالمعادلات التفاعلات الآتية :

أ- تفاعل الاسترات مع الأمونيا .

ب- اختزال الاسترات .

جـ- تكاثف كليزن .

9- اذكر بعض خواص الأميدات .

10- اذكر طريقة لتحضير الأميدات .

11- بين كيف تحدث التفاعلات الآتية :

أ- تميؤ الأميدات .

ب- التفاعل مع حمض النيتروز .

جـ- تفاعل هوفمان للأميدات .

12- اشرح الخواص الطبيعية للأحماض الهالوجينية ، بين طريقة الهلجنـــة المباشرة لتحضير الأحماض الهالوجينية .

13- بين بالمعادلات تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع الأحماض الهالوجينية.

14- اذكر أهم طرق تحضير الأحماض الهيدروكسيلية .

15- بين بالمعادلات التفاعلات الآتية :

أ- تفاعل الأحماض الهيدروكسيلية مع القواعد .

ب- تفاعل الأحماض الهيدروكسيلية مع الأمونيا .

16- اشرح طريقة جايريل لتحضير الأحماض الأمينية .

17- بين تأثير كلاً من الحرارة وكلوريد الأسيثيل على الأحماض الأمينية .

الباب الرابع عشر
الكاربوهيدرات

البـــاب الرابـــع عشـــر

الكاربوهيـــــدرات

الكاربوهيدرات من أكثر المركبات العضوية الموجودة في النباتـــات والحيوانات انتشاراً فمنها سكر القصب والجلوكوز والسللوز والصموغ . كما أن وظائف هذه المركبات متعددة (مثل النشاء والجلايكوجين) وتلعب دوراً أساسياً في خزن الكثير من المواد لحين الحاجة إليها .

كما أنها تعتبر أنسجة مساندة للبناتات (السليلوز) ، إضافة إلى ذلك فهي تعتبر من الناحية الصناعية مواد أولية في صناعة النـشاء ، الــورق ، الخشب ، المنسوجات ، البلاستيك ، وغيرها . تبني هــذه المركبــات فــي النباتات من ثاني أكسيد الكربون CO_2 والماء بواســطة عمليــة التركيــب الضوئي ، بينما تعتمد الحيوانات بتجهيزاتها على النباتات .

ويعتبر كل من الكربون والهيدروجين والأوكسجين مــن العناصــر الرئيسية في المركبات الكربوهيدراتية وإن الأوكسجين والهيدروجين يوجدان كما هما في الماء وأعطيت لهذه المركبــات الــصيغة الجزئيــة $Cx(H_2O)_y$ وعلى ضوء ذلك فقد سميت بهيدرات الكربون $Cx(H_2O)_y$.

وهناك حالات من مركبــات غيــر كربوهيدراتيــة تملــك صــيغة جزئيــة تــشابه المركبــات الكربوهيدراتيــة مثــل حــامض الخليــك وأن هناك بعض مــن المركبــات الكربوهيدراتيــة التــي لا يوجــد كــل مــن الأوكسجين والهيدروجين بهــا نفــس نــسبة وجودهمــا فــي المــاء مثــل سكر الرامينوز .

ومن ناحية التركيب الكيميائي فيمكن تعريف الكربوهيدرات بأنها مركبات الدهيدية أو كيتونية متعددة مجموعة الهيدروكسيل ، أو هي المركبات التي بتحليلها مائياً ينتج عنها الدهايد كحولي أو كيتون كحولي متعددة الهيروكسيل .

يمكن تقسيم المركبات الكربوهيدراتية إلى مجموعتين رئيستين هما :

أ- السكريات البسيطة **Simple Sugars**

ب- السكريات المتعددة **Poly Saccharides**

فالسكريات البسيطة حلوة المذاق ، ذائبة في الماء ، توجد بشكل متبلور وأوزانها الجزيئية معروفة وتقسم الكربوهيدرات إلى السكريات الأحادية ، الثنائية ، الثلاثية ، الرباعية . ولا تتحلل السكريات الأحادية مائياً .

بينما يحدث ذلك إلى السكريات الثنائية بحامض مخفف ، معطية جزيئات من السكريات الأحادية . أما السكريات المتعددة فلها صفات اللدائن العالية وتتحلل مائياً بالأحماض المخففة .

تقسيم الكربوهيدرات :

يمكن تقسيم الكربوهيدرات تبعاً لتحللها المائي إلى :

أ- السكريات الأحادية ب- السكريات الاليجو ج- السكريات العديدة

والسكريات الأحادية المسماة أيضاً بالسكريات البسيطة تتكون من وحدة واحدة من الكحول الكيتوني أو الالدهايدي المتعدد الهيدروكسيل والتي لا يمكن تحليلها إلى سكريات أبسط والجلوكوز ذو الشكل الفضائي **(D)** أكثر هذه السكريات انتشاراً ، حيث تشتق الكثير من المركبات منه وهناك أمثلة أخرى كثيرة منها المانوز ، الفركتوز .

أما سكريات الاليجو فتتحل مائياً مكونة عدد من الوحدات الـــسكرية الأحادية مثل :

(1) سكريات ثلاثية : Trisaccharides

تنتج هذه السكريات عند تحللهـــا المـــائي 3 جزيئـــات (وحـــدات) سكريات أحادية مثل سكر الرافنوز **Raffinose** والذي ينتج عند تحلله المائي كل من الفركتوز ، الجلوكوز ، الجالاكتوز .

أما السكريات العديدة **Poly Saccharides** مثل النـــشاء ، الـــسللوز الجلايكوجين ، الصموغ النباتية فتنتج وحدات من السكريات الأحادية مختلفة أو متماثلة ذات عدد غير محدد .

(2) السكريات الثنائية : Disaccharides :

التي تنتج من وحدتين من السكر الأحادي من نـــوع واحـــد أو مـــن نوعين مختلفين مثل سكر اللاكتوز **Lactose** المتكون مـــن الـــــ **Glucose** والــ **Galactose** . أما سكر الشعير (المالتوز **Maltose**) فهو يتحلل إلى وحدتين من الجلوكوز **(Glucose)** .

(3) السكريات الأحادية : Monosaccharides

إن الهيكل الكربوني للسكريات الأحادية الأكثر انتشاراً غير متـــشبعة وكل ذرة كربون تحتوي على مجموعة هيدروكسيل **(OH)** ، ما عدا واحدة منها تحتوي الأكسجين الكاربونيلي .

وهذه عندما تكون في نهاية السلسلة يصبح المركب من نوع الالدهايد وعند عدمه يكون السكر هذا كيتوني الصفات ، أي تحمل مجموعة الكيتون .

وتتفاوت هذه السكريات الأحادية بعدد ذرات الكربون التي توجد فيها وكذلك حسب نوع المجموعة التي في جزيئاتها (الالدهايد ، أو الكيتون) .

وتسمى السكريات التي تحمل مجموعة الالدهايد بالالــدوز **Aldose** وتلك السكريات الأحادية التي تحمل مجموعة الكيتون بالكيتوز **Ketose** ، أي أن كلا المجموعتين تنتهي بالمقطع **Ose –** .

وتقسم السكريات الأحادية حسب عدد الذرات وكذلك حـسب نـوع المجموعة التي في جزيئاتها ويشتق اسمها العام من اللفظ الذي يستعمل ليدل على عدد ذرات الكربون وينتهي بالمقطع **(Ose –)** .

إن أبسط أنواع السكريات الأحادية تلك التي فيها 3 ذرات كربــون . أي له مجموعة كيتون و3 ذرات من الكربــون ، وهنــاك الـــ **Trtroses** (4 ذرات كربون) و**Pentoses** (5 ذرات كربــون) ، والـــ **Hexoses** (6 ذرات كربون) والــ **Heptoses** (7 ذرات كربون) .

وكل منهما يوجد بسلسلتين الأولى تدل على وجود مجموعة الالدهايد والأخرى علـــى وجــود الكيتــون مثــل **Aldotetrose** ، **Ketotetrose** ، **Aldopentose** ، **Ketopentoses** ، **Aldohexose** ، **Ketohexose** .

تكوين السكريات الأحادية :

البناء الكيميائي للسكريات الأحادية :

تتشابه السكريات التابعة لكل قسم من هذه السكريات في نوع أو عدد العناصر المكونة لها وفي اتصال ذرات هذه العناصـــر ببعــضها وتختلــف عن بعضها وتوزيعها حول ذرات الكربون مسبباً حدوث التــشابه الفــضائي الهندسي والضوئي **Geometrical and optical isomerism** .

ويعود التشابه الضوئي وعدد المتشابهات إلى وجود ذرات الكربـــون غير المتناسقة **Assymmetric** والجدول التالي يبين عدد هذه الــذرات فـــي الأنواع المختلفة من السكريات الأحادية .

ذرات الكربون غير المتناسقة في الأنواع المختلفة من السكريات الأحادية

مجموعة السكريات الأحادية	**Trioses** **(3ذرات كربون)**	**Tetroses** **(4 ذرات كربون)**	**Pentoses** **(5 ذرات كربون)**	**Hexoses** **(6 ذرات كربون)**
Aldoses **(ذات مجموعة الالدهايد)**	**CHO** **•CHOH** **CH_2OH**	**CHO** **•CHOH** **•CHOH** **CH_2OH**	**CHO** **•CHOH** **•CHOH** **•CHOH** **CH_2OH**	**CHO** **•CHOH** **•CHOH** **•CHOH** **•CHOH** **CH_2OH**
Ketoes **(ذات مجموعة الكيتون)**	**CH_2OH** **C = O** **CH_2OH**	**CH_2OH** **C = O** **•CHOH** **CH_2OH**	**CH_2OH** **C = O** **•CHOH** **•CHOH** **CH_2OH**	**CH_2OH** **C = O** **•CHOH** **•CHOH** **•CHOH** **CH_2OH**

<u>إثبات التركيب الكيميائي :</u>

هناك طرق مختلفة تستعمل لإثبات التركيب الكيميــائي للــسكريات الأحادية منها :

1) تعيين الصيغة الجزيئية .

2) معرفة نوع وعدد مواقع المجموعات الفعالة .

3) نوع السلسلة الكربونية .

أ- السلسلة المفتوحة **Open chain**

ب- السلسلة الحلقية **Ring chain**

جـ- السلسلة المتشعبة **Branched Chain**

د- السلسلة غير المتشعبة **Unbranched Chain**

هـ- تعيين الوزن الجزيئي

و- تحليل العناصر

تعيين التركيب الكيميائي للجلوكوز Glucose :

يسمى هذا المركب في بعض الأوقات بالدكتروز **Dexreose** وهو من أكثر السكريات الأحادية انتشاراً ويوجد حراً في عصير الفواكه وكذلك في العسل وينتج الجلوكوز من التحللي المائي لكثير من السكريات الثنائية والمتعددة (مثل المالتوز ، السللوز ، والنشا) .

وقد تم إثبات التركيب الكيميائي للجلوكوز بالطرق التالية :

أ- استعمال طرق التحليل الكمية والوصفية للعناصر المكونة للجزيئة وكذلك تم تقدير الوزن الجزيئي لها ونتج عن ذلك الحصول على الصيغة الجزيئية التالية $\mathbf{C_6H_{12}O_6}$.

ب- تم معرفة المجموعات الفعالة (الدهايد) في الجلوكوز بإجراء تفاعلاتها المميزة ، حيث يتأكسد الجلوكوز بعوامل مؤكسدة ضعيفة (ماء البروم) ويختزل إلى السكر الكحولي في وجود ملغم الصوديوم نتيجة وجود مجموعة الالدهايد .

إضافة إلى ذلك فيمكن إثبات وجود مجموعة الالدهايد باجراء الاضافة مع حمض الهيدروسيانيك ، يتبعها تحلـل مـائي لمركـب سيانوهيدرين ليكون حمضاً يختزل بالفسفور الأحمر .

جـ- يمكن إثبات وجود خمسة مجاميع هيدروكسيلية فـي الجلوكـوز ، وذلك بتفاعلـه مـع **Acetic Anhydride** أو **Acetic Chloride** مكوناً مشتق له خمسة مجاميع من الـ **Acetate** ويكـون بهيئـة متبلـورة **Franchimont** ويؤكـد علـى ثبـات الجلوكـوز بوجـود مجموعـة واحـدة مـن **OH** علـى ذرة الكربـون ، أي غياب $CH(OH)_2$.

أن تكون الاسـتر يـدل علـى وجـود مجموعـة كحـول من الجلوكوز بينما عدد الاسترات المتكونة يدل على عدد مجموعات الهيدروكسيل .

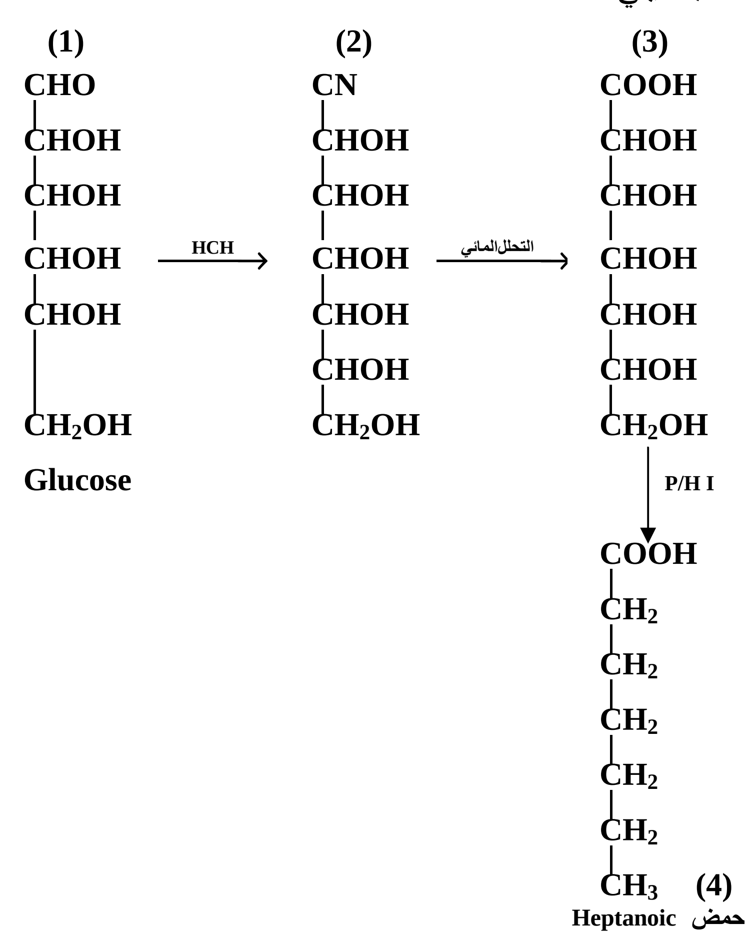
وهناك نوعان من ذرات الكربون في جزيئـات الجلوكـوز فذرات الكربون الثانية إلى الخامـسة تحمـل مجموعـات كحـول ثنائية بينما ذرة الكربون السادسة فتحمـل كحـول أولـي . والتـي من الممكن إثباتها بأكـسدة الجلوكـوز بحـامض النتريـك مكونـاً حمض الـ **Gluaric** .

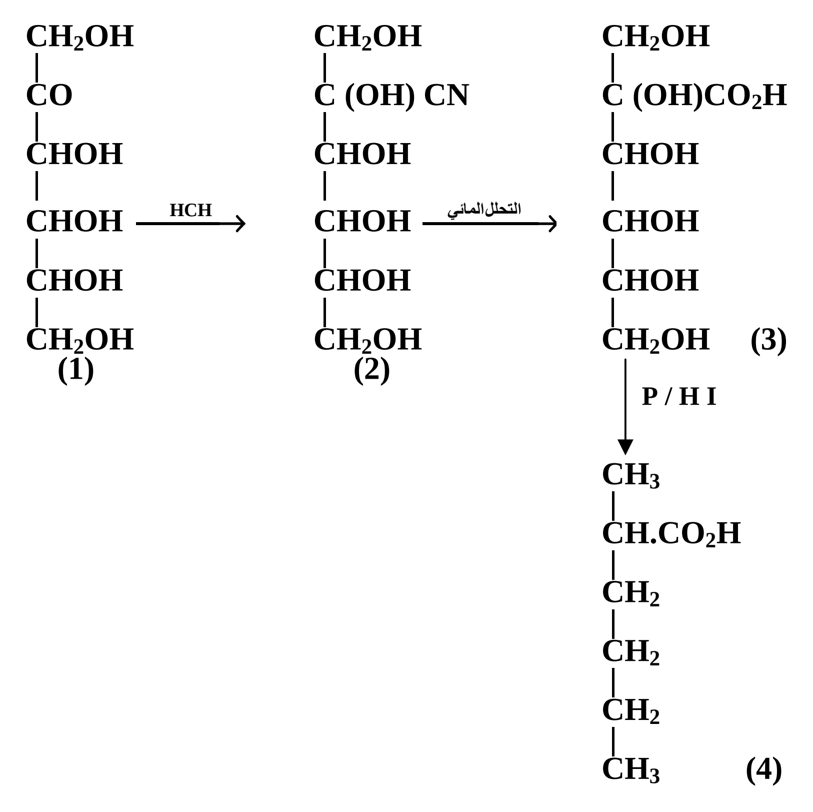
د- للجلوكوز سلـسلة كربونيـة غيـر متـشعبة يمكـن إثباتهـا عـن طريق اختزال هـذا المركـب إلـى الـسكر الكحـولي والأخيـر يعامـل بحمـض **Hydroiodic** بوجـود الفـسفور منتجـا المركب **2-Iodohexane** غير المتشعب .

أي أن الجلوكوز هو عبـــارة عـــن **Aldose** أو **Aldhexose** أي ذو ستّ ذرات كربون مع عدة مجاميع هيدروكـــسيل ولـــه مجموعـــة الدهايـــد **Polyhydroxy aldyhde** .

الشكل الوضعي للسكريات الأحادية :

يتوقف عدد المتشابهات الضوئية على عدد الذرات غيـــر المتناســـقة فالمركب الذي يحتوي على ذرة واحدة غير متناسقة يوجد منـــه متـــشابهين ضوئيين احدهما صورة مرآة للآخر **(Enantiomorphs)** ويقدّر عدد هذه المتشابهات بما يلي :





2- methythexanoic حامض

والجدول التالي يوضح عدد المتشابهات الضوئية وكذلك عـــدد هـــذه المتشابهات ذات صورة مرآة للآخر .

عدد المتناظرات الضوئية والذرات غير المتناسقة

عدد الأزواج ذات صورة مرآة للآخر	عدد المتشابهات الضوئية	عدد الذرات غير المتناسقة	السكر
1	2	1	Aldotriose
2	4	2	Aldotetrose Keto pentose
4	8	3	Aldo pentose Ketohexosls
8	16	4	Aldohexoses

ولو أخذنا أحد أفراد مجموعة (**Arabinose**) مثلاً لوجدناه يحتــوي على 3 ذرات كربون غير متناسقة وهي رقم **2 ,3 ,4** مكونـــة 8 متـــشابهات ضوئية $\mathbf{2^2}$ = 8 وهي **D** و **L** . وكل من هذه المتشابهات توجد بـــصورتين أحدهما **L** والآخر **D** بصرف النظر عن اتجاه الضوء المستقطب .

أما السكريات ذات المجاميع الكيتونية مثل الفركتوز الذي يحمـــل 3 ذرات كربون غير متناسقة ذات 8 متشابهات ضـــوئية ($\mathbf{2^2}$ = 8) متمثلـــة بأربعة متشابهات .

ولكل واحدة منها متشابهين ضوئيين **D** و **L** .

D- Sorbose	D- Fructose	D- Psicose
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
C = O	C = O	C = O
H – C – OH	HO – C – H	H – C – OH
HO – C – H	H – C – OH	H – C – OH
H – C – OH	H – C – OH	H – C – OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

L- Sorbose	L- Tagatose	D- Tagatose
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
C = O	C = O	C = O
HO – C – H	H – C – OH	HO – C – H
H – C – OH	H – C – OH	HO – C – H
HO – C – H	HO – C – H	H – C – OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

CH_2OH
C = O
HO – C – H
HO – C – H
HO – C – H
CH_2OH

L- Psicose

CH_2OH
C = O
H – C – OH
HO – C – H
HO – C – H
CH_2OH

L- Fructose

H – C = O
HO – C – H
H – C – OH
H – C – OH
CH_2OH

D- arabinose

H – C = O
H – C – OH
H – C – OH
H – C – OH
CH_2OH

D- ribose

H – C = O
O – C – H
HO – C – H
HO – C – H
CH_2OH

L- ribose

H – C = O
HO – C – H
H – C – OH
HO – C – H
CH_2OH

D- Lyxose

H – C = O
H – C – OH
H – C – OH
HO – C – H
CH_2OH

D- xylose

C – OH
H – C – OH
H – C – OH
HO – C – H
CH_2OH

L- lyxose

H – C = O
HO – C – H
H – C – OH
HO – C – H
CH_2OH

L- xylose

<u>الصيغة المستوية لفيشر لكتابة رموز المتشابهات الضوئية :</u>

وضع فيشر طريقة لكتابة الصيغ معتمداً على الاختلافات في التوزيع الفضائي للذرات والمجموعات إلى اليمين أو إلى اليسار وقد اعتمد العالم هذا في كتابة التركيب الفضائي على نفس الأسس التي استعملت للجلوكوز .

وكان ذلك باستعمال الدكسترو والليفو **Dectro** و **Levo** للجلوكــوز أي أنه لم يكن يعرف أي من الشكلين التاليين هــو **Levo** أو **Dectro** وقــد وضعها بصورة اعتياطية وتبين بعد ذلك أن ما اقترحه هو الصحيح .

```
   H – C = O              H – C = O
       |                      |
   H – C – OH            HO – C – H
       |                      |
  HO – C – H              H – C – OH
       |                      |
   H – C – OH            HO – C – H
       |                      |
   H – C – OH            HO – C – H
       |                      |
       CH2OH                  CH2OH
```

فكل السكريات التي تشابه فضائياً **Dectro** و **Levo** أطلق عليها بــ **D** و **L** على التعاقب .

```
   H – C = O              H – C = O
       |                      |
  HO – C – H             HO – C – H
       |                      |
       CH2OH                  CH2OH
```

فــــالتوزيع الفــــضائي علــــى ذرة الكربــــون غيــــر المتناســــقة لـــ **L- Glyceric Aldehyde, D** تماثل التوزيع علــى ذرات الكربــون 5 غير المتناسقة لكل من **D** و **Glucose -L** وتعتبر جميــع الــسكريات ذات الالدهايد **Aldo** من مشتقات **L- Glyceric Aldehyde** .

ونفس الشئ ينطبق على الشكل **L** التي تشتق من **L- Glyceric Aldehyde** ، ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات التالية حيث الـ **Tetroses , Pentoses , Hexoses** تتكون بطريق صنع الـ **Cyanhydrin** من المركبين **L,D** ، **Glycerde Aldehyde**.

$$\begin{array}{c} H-C=O \\ | \\ R \end{array} + HCN \longrightarrow \begin{array}{c} C\equiv N \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ R \end{array} + \begin{array}{c} C\equiv N \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ R \end{array}$$

ولو أضيف الـ **HCN** إلى **D- Glyceric Aldehyde** يتكون من جراء ذلك نوعين من الـ **Cyanhydrins**

$$\begin{array}{c} H-C=O \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HCN \longrightarrow \begin{array}{c} C\equiv N \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{c} C\equiv N \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

وعند تحلل الـ **Cyanhydrins** مائياً ، تتكون الأحماض المناسبة

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

وتختزل مجاميع الكاربوكسيل إلى الالدهايد مكوناً نوعان من **Aldotetroses** (الرباعيات السكرية ذات مجموعة الالدهايد)

$$\begin{array}{c} H-C=O \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-C=O \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

فيعامل المركب الرباعي (**D- Erythrose**) مــع حــامض **HCN** وتتكرر العملية ليتكون الــ **Pentoses** (الخماسيات السكرية) .

```
    H – C = O              H – C = O
        |                      |
   HO – C – H              H – C – OH
        |                      |
    H – C – OH             H – C – OH
        |                      |
    H – C – OH             H – C – OH
        |                      |
        CH2OH                  CH2OH
```

D- AEABINOSE **D- RIBOSE**

وبنفس الطريقة يعطي المركب الرباعي **D-Threose** نوعان مــن الخماسيات السكرية

```
    H – C = O              H – C = O
        |                      |
   HO – C – H              H – C – OH
        |                      |
   HO – C – H             HO – C – H
        |                      |
    H – C – OH             H – C – OH
        |                      |
        CH2OH                  CH2OH
```

D- LYXOSE **D- XYLOSE**

وكذلك بنفس الطريقــة يتحــول كــل مــن الخماســيات الــسكرية الأربع المذكورة أعلاه إلى نوعين مــن الــسداسيات الــسكرية معطيــة 8 من **D- Hexoses** (السداسيات السكرية) .

وإذا بدأنا من المركب **L- Glyceric** وبنينا عليــه بــنفس الطريقــة أعلاه **Cyanohydrin** نحصل على الــسكريات التــي تعتبــر متنــاظرات ضوئية أو صورة مرآة للمركبات الــسكرية **(D- Glyceric Aldehyde)** . وإذا كــان موقــع الــــ **OH** علــى يمــين ذرة الكربــون المنخفــضة فيسمى بـــ **D- Sugar** .

أو السكريات ذات الشكل **D** أما إذا كانت مجموعة الـ **OH** على يسار هذه الذرة ، فالسكر قد تم اشتقاقه من **L- Glyceric Aldehyde** ويطلق عليه **L- Sugar** (السكريات ذات الشكل **L**) .

الفراغية والمتشابهات الضوئية :

هناك الكثير من المركبات الكربوهيدراتية التي تتساوى في الوزن الجزيئي ونوع وعدد ذرات العناصر المكونة لها إلا أنها تختلف في ترتيب ذراتها لوجود ذرة أو أكثر من الكربون غير المتناسق فمثلاً الصيغة $C_6H_{12}O_6$ تمثل 16 سكر مختلف .

وتختلف هذه السكريات بتوزيع المجاميع المختلفة في الفضاء ، وتسمى هذه السكريات بالمتناظرات الفراغية ونجد أن الصيغ الاسقاطية لثلاث من هذه السكريات موضحة كالآتي :

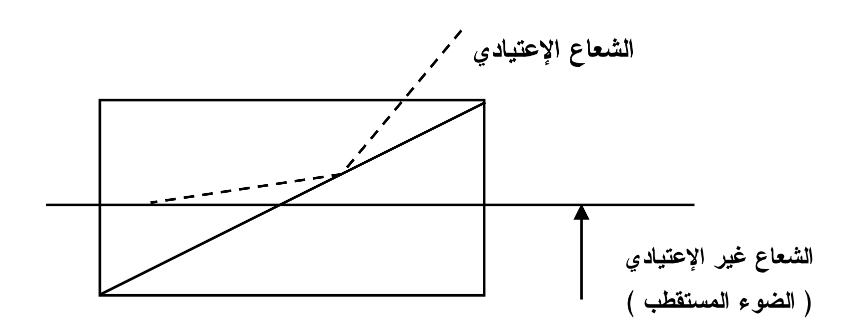
CHO	CHO	CHO
H – C – OH	HO – C – H	H – C – OH
HO – C – H	HO – C – H	HO – C – H
H – C – OH	H – C – OH	HO – C – H
H – C – OH	H – C – OH	H – C – OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
جلوكوز	**مانوز**	**جلالتوز**

يعطي الكربوهيدرات صفات النشاط الضوئي وتوجد بشكل متناظرات ضوئية مثل الأحماض الامينية والمركبات الأخرى ذات الأهمية الحياتية .

الضوء المستقطب والنشاط الضوئي :

يتكون الضوء من اضــطرابات الكترومغناطيــسية تتكاثــر بهيئــة مجموعات تتذبذب بصورة معاكسة لاتجاه تكاثرها . فبالانعكاس والانكــسار يمكن فصل مكونات الضوء والتي تتذبذب في مستوى منفرد يطلــق عليــه بالضوء المستقطب .

حيث تتذبذب أشعة الضوء المستقطب في مستويات موازية لمــصدر الضوء ، مما يسهل الحصول على الضوء المستقطب وذلك بــإمرار أشــعة الضوء موحد الموجات خلال المستقطب كما بالشكل التالي :



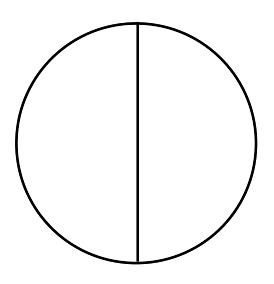
الرسم التخطيطي لمنشور نيكول

ويوضــح المنــشور نيكــول آليــة رفــض الــشعاع الاعتيــادي والسماح للأشعة غير الاعتيادية (أي غير المنكسر أو المنعكس – الــضوء المستقطب) .

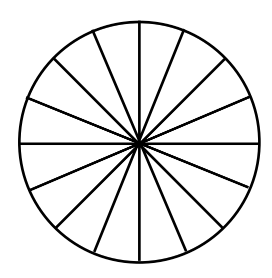
وتقوم الحقول الكهرومغناطيسية للذرات والمجــاميع فــي الجزيئــة بالتأثير على الضوء المستقطب مسببة دوران هذا الضوء . ويعود الــدوران الضوئي إلى عدم التناسق الجزيئي وفي حالة المركبات الكربونية فهي تظهر

بسبب وجود ذرات الكربون غير المتناسقة حيث تتصل الذرة الواحدة بأربعة مجاميع مختلفة .

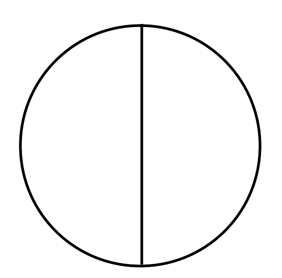
والأشكال التالية توضح الضوء المستقطب ودوران الضوء كما يلي :



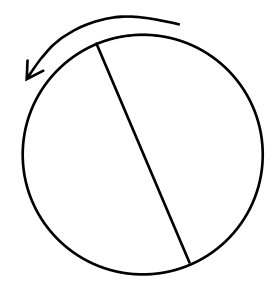
الضوء المستقطب ، التذبذب في مستوى واحد من الشعاع



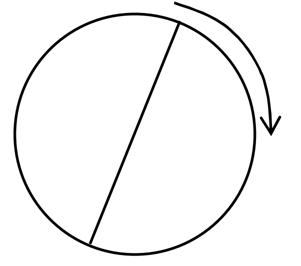
الضوء الاعتيادي والتذبذب في جميع مستويات الشعاع



الضوء المستقطب قبل الدوران



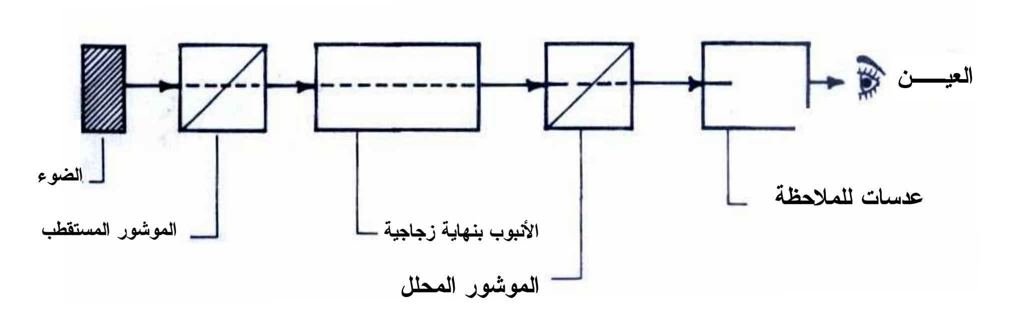
دوران الضوء المستقطب بعكس اتجاه عقرب الساعة أو " Levo "



دوران الضوء المستقطب باتجاه عقرب الساعة Dextro

جهاز مقياس الاستقطاب

يستعمل هذا الجهاز بالقياس الحقيقي للدوران الذي يحـــصل للـــضوء المستقطب أو ما يسمى بدرجة التحويل الضوئي كما بالشكل التالي :



ويتركب هذا الجهاز من :

<u>الضوء ومصدره :</u> حيث يستعمل الصوديوم أو الزئبق للحصول على ضـــوء موحد لموجات **Monochromatic**

<u>المستقطب :</u>

يستعمل الموشور (النيكل) **Nicol** كمـــصدر للـــضوء المـــستقطب ويتكون من منشورين مصنوعين بطريقة هندسية ليكون زوايا معينة ويصنع من الصورة البللورية لكربونات الكالسيوم محدثة انكساراً مزدوجـــاً للـــضوء ويمكن لصق هذين المنشورين .

<u>أنبوب القياس :</u>

وتستعمل لوضع محلول المادة المراد قياس درجة التحويل الضوئي لها .

<u>المحلل :</u>

وهو منشور يشبه المستقطب يتحرك داخلياً ويثبت به قرص وعليـــه تدريج لقياس درجات التحويل الضوئي لها .

ويتحلل الضوء الموحد الموجات خـــلال منـــشور المـــستقطب إلـــى نوعين من الأشعة :

أ- الأشعة العادية التي تتكسر عند سطح التصاق المنشورين .

ب- الأشعة غير العادية (المستقطبة) وهي التي تؤثر على بعض المواد وتسبب تحويلاً عن مسارها .

وتتوقف درجة التحويل الضوئي للمواد على نوع المادة وتركيز المادة ونوع المذيب وطول أنبوب القياس ومصدر الضوء ودرجة الحرارة .

تقاس درجة التحويل الضوئي النوعي عادة نقية من دوران محلولهـــا الضوئي حسب المعادلة التالية :

$$[\alpha]_D^T = \frac{100 \times \alpha_{\text{الملاحظة}}}{C \times (\iota)_{\text{طول انبوب القياس}}}$$

حيث : $[\alpha]_D^T$ = درجة التحويل الضوئي النوعي في درجة حرارة **(T)** لوجود ضوء الصوديوم **(D)** وعندما يستعمل الزئبق 546 يصبح التعبيـــر $[a]_{546}^T$ وتتم القراءة عادة بدرجة حرارة 20 م ، ويجب تحديد نوع المذيب ونوع الضوء ودرجة الحرارة . ويمكن تحوير القانون أعلاه ، بحيث يمكـــن حساب تركيز المادة وذلك من معرفة درجة التحويل النوعي .

$$C = \frac{100 \times \alpha_{\text{الملاحظة}}}{[\alpha]_D^T \times \iota}$$

ونجد أن بعض السكريات التي لها الشكل **D** تحول الضوء المستقطب إلى اليسار **Levo** وبعض السكريات التي لها الرمز **L** تحول الضوء نفـــسه إلى اليمين **Dextro** أي لا توجد علاقة صلدة بين توزيع المجاميع الموجودة في المركب مع اتجاه تحول الضوء المستقطب .

ومن أجل التمييز بين **D** ووضع اتجاه الضوء المــستقطب **Dextro** وضع للأخير الحرف الصغير **(d)** أو **(+)** ونفس الشئ بالنسبة اتجاه الضوء المستقطب الذي وضع إليه الرمز **(l)** أو **(-)** .. فمثلاً **(+) D** ، **(-) D** ، **(-) L** ، **(+) L** . والمثال التالي يوضح ما قد قصدناه .

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

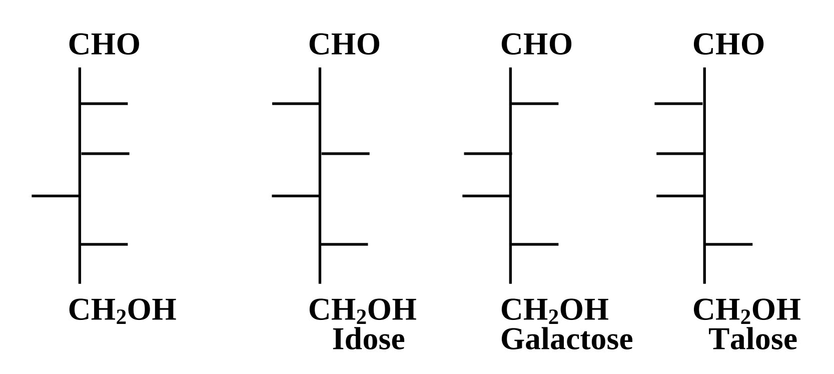
الرسوم المبسطة التخطيطية للسكريات :

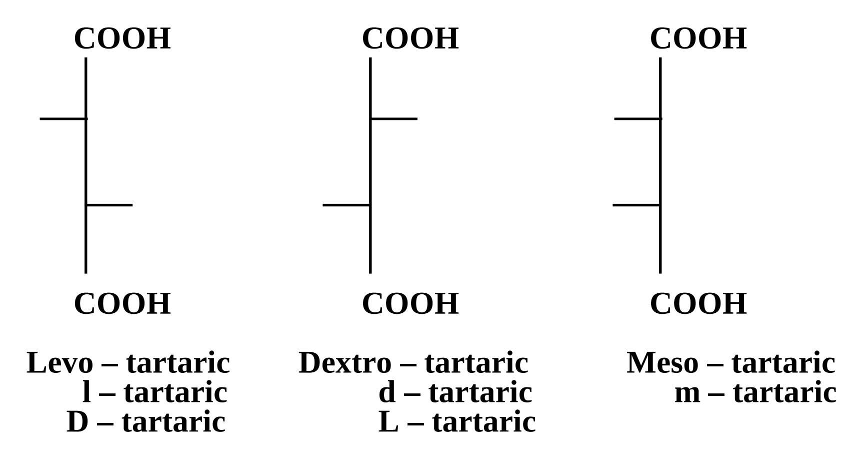
لتوضيح التراكيب البنائية وتبــسيطها تــستعمل رســوم تخطيطيــة مبسطة ، وذلك :

أ- رسوم خطوط أفقية لتوضيح المواقع المجاميع الهيدروكــسيلية علـــى ذرات الكربون لتوضيح مواقع المجاميع الهيدروكسيلية علـــى ذرات الكربون غير المتناسقة .

ب- حذف ذرات الهيدروجين والأوكسجين منها .

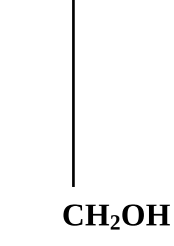
جــ- إبقاء مجموعة **CHO** و**CH_2OH** في قمة وقعر الخط العمــودي على التوالي .

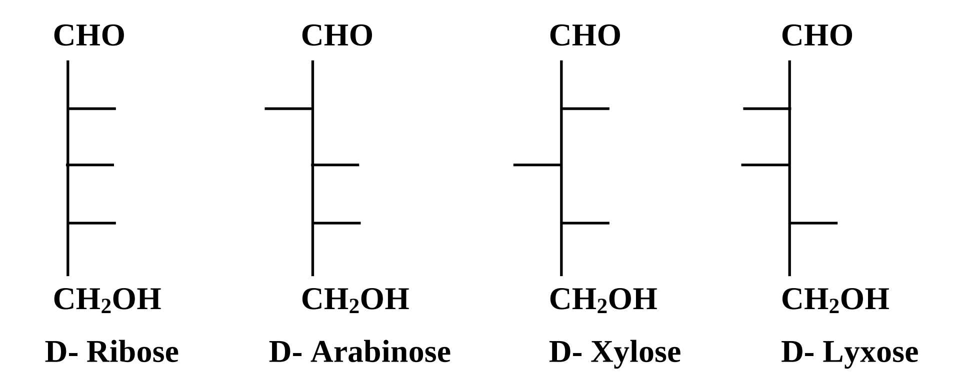


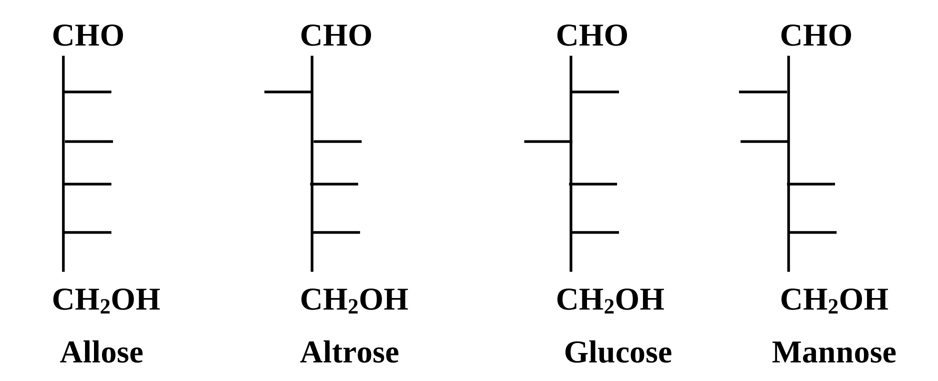


الرسم المبسّط التخطيطي للسكريات

وفي أدناه أمثلة لبعض الرموز المكتوبة بطريقة فيشر

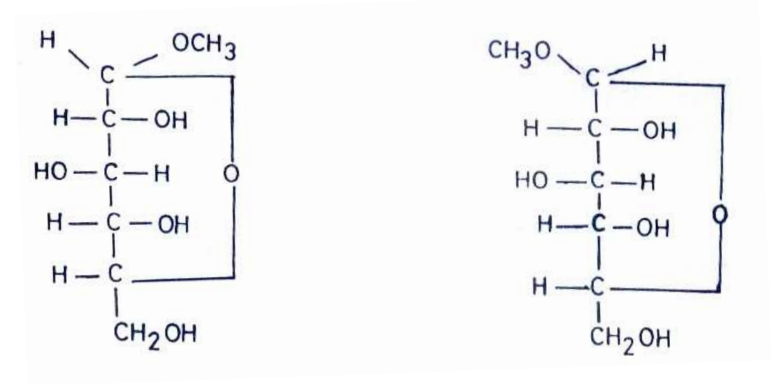






أشكال فيشر الحلقية :

يتكون المشتق المثيلي للجلوكوز نتيجة تفاعل الجلوكوز مع الكحــول المثيلي بوجود غاز **HCL** ولهذا المشتق متناظرين ضوئيين لــلأول دوران نـــوعي قـــدره °159+ وللثـــاني دوران نـــوعي قـــدره °34− وســـميتا بـــ **Methyl B-D- Glucoside , Methyl α D-glucoside** .



ويعود سبب تكون هذين المتنـــاظرين إلـــى الحلقـــة التـــي تـــربط ذرات الكربون والتي تزيد مـــن عـــدد ذرات الكربـــون غيـــر المتناســـقة . إضافة إلى ذلك فقد لوحظ بـــأن الـــدوران الـــضوئي لمحاليـــل الـــسكريات يتناقص تدريجياً .

وأن التغيــر فـــي الـــدوران هـــذا هـــو صـــفة عامـــة للـــسكريات المختزلة ما عدا بعض الــ **Ketoses** وقد تمكـــن العلمـــاء مـــن تحـــضير أشكال متنـــاظرة لـــــ **D- Glucose** بواســطة التبلــور تحــت ظـــروف مختلفة ، فيفضل مثلاً الشكل الذي له دوران نوعي (+112°) مـــن المـــاء أو الكحول المخفف بدرجة حرارة الغرفة يتناقص هـــذا الـــدوران النـــوعي إلى أن يصبح +52.5° .

ويتكون شكل آخر من الجلوكوز عندما يتبلور في الماء بدرجة حرارة أكثر من **98c°** بدرجة دوران نوعي قدرها +19° يتغير إلى +52.5° بعـــد فترة زمنية وسمي الشكلان بـــ **α-D-glucose** , **β-D-glucose** على التوالي وتعرف العملية " خاصية الدوران التلقائي " .

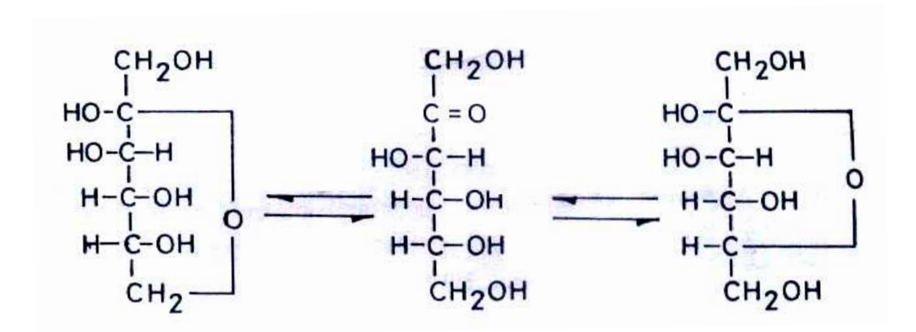
α – D – glucose **+52.5°** **β-D-glucose**

β-D-glucose
+19°

D-glucose
شكل سلسلة
توجد بكميات ضئيلة

α-D-glucose
+112°

ويمكن ملاحظة التغير في الدوران النوعي للكتونات السداسية مثـــل الفركتوز ، حيث يتكون أشكال متعددة لها تابعة إلى النوع بيتا فالأول يحمـــل حلقة من ذرات كربون والثاني من خمسة ذرات .



β-D-Fructose **D-Fructose** **β-D-Fructo-furanose**
β-D-Fructopyranose

وتسمى الأشكال ألفا وبيتا للسكريات بالانومرات **Anomers** أما ذرة الكربون التي تعطي هذه الأشكال " فذرة الكربون الانوميرية " . وقد ثبت بأن السكريات الاسوزونية **Osazones** والسكريات نفسها توجد بأشـــكال حلقيـــة وغير حلقية .

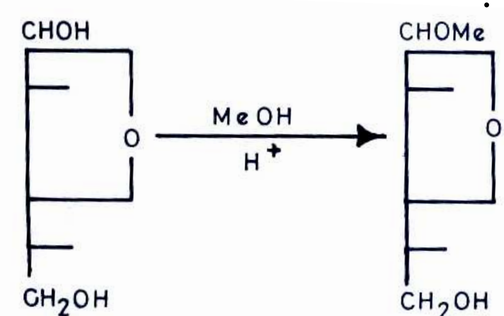
D - glucose phenyl osazone

<u>طرق إثبات التركيب الحلقي للسكريات :</u>

<u>الميثلـــــة : Methylation</u>

عند تفاعل الجلوكوز مع الكحول المثيلـــي بوجـــود عامـــل مـــساعد (مثل غاز **HCl**) يتكون خليط مـــن متنـــاظرين يـــسميان علـــى التـــوالي بـــ **Methyl β-D-Glucoside** و **Methyl α-D-Glucoside** .

ويتطلب التقابـل وجـود ذرة كربـون رقـم (1) غيـر متناسـقة **Hemiacetal** داخل الجزيئة أي بين مجموعة كربونيل الالدهايـد وإحـدى مجاميع الهيدروكسيل .



(1) لا يكون محلول الجلوكوز مركبات الشفت **Schiff** نظراً لغياب مجموعة الالدهايد .

(2) خاصية الدوران التلقائي **Mutarotation** عند بلورة الجلوكوز يتكـون المتناظر ألفا الذي يقدر دورانه النوعي °112+ تتغير تلقائياً إلـى °52+ بسبب حدوث التركيب الحلقي .

تفاعـلات السكريـات الأحاديـة :

للسكريات الأحادية تفاعلات متعددة تعـود إلـى وجـود مجموعـة الألدهايد والكيتون والكحول وتلعب خصوصية هذه السكريات وتعـدد هـذه المجاميع أدواراً لتميز هذه المركبات عن غيرها .

أ- تفاعلات مجاميع الالدهايد والكيتون :

(1) تفاعلات السكريات مع الهيدرازين

يتفاعل الفنيل هيدرازين ومركباتها المعوضية مع السكريات الأحادية والكربوهيدرات ذات مجموعة الالدهايد أو الكيتـون مكونـة الهيـدرازون **Hydrazones** والـ اوسازون **Osazones** .

$$. H_2N - NH \quad C_6H_5 \longrightarrow H_2O .$$

$$\begin{array}{ll}
\begin{array}{rcl}
H - & C & = O \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
HO - & C & - H \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
 & CH_2OH & \\
\end{array}
&
\begin{array}{rcl}
H & C & = N - NHC_6H_5 \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
HO - & C & - H \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
 & CH_2OH & \\
\end{array}
\end{array}$$

D- Glucose **D- Glocose Phenythydrazone**

$$2\ H_2N - NHC_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{rcl}
H - & C & = N - NHC_6H_5 \\
 & | & \\
 & C & = N - NHC_6H_5 \\
 & | & \\
HO - & C & - H \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
C_6H_5NH_2 . NH_3 . & CH_2OH & \\
\end{array}$$

أما الفركتوز فيكون مركبات الـ **Hydrazones** والـــ **Osazones** بصورة مماثلة للتي ذكرناها للجلوكوز .

$$\begin{array}{rcl}
H - & C & = N - NHC_6H_5 \\
 & | & \\
 & C & = N - NHC_6H_5 \\
 & | & \\
HO - & C & - H \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
H - & C & - OH \\
 & | & \\
 & CH_2OH & \\
\end{array}$$

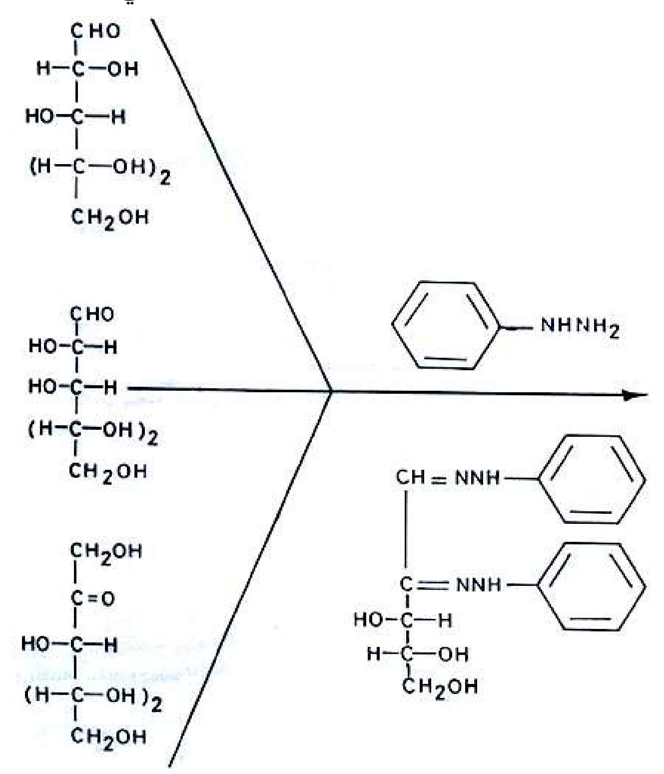
D- Fructose Phenylosazones

ويتحلل الـــ **Osazones** مائياً إلـــى **Osones** عنـــدما يتعامـــل مـــع حامض مركز .

$$\begin{array}{l} H - C = N - NHC_6H_5 - \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C = N - NHC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; R \end{array} \quad . 2H_2O \xrightarrow{HCL} \begin{array}{l} H - C = O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C = O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; R \end{array} \cdot 2C_6H_5NH - NH_2$$

Osazone **Osone**

ويستفاد من تفاعل الأوزون لمعرفة ترتيب مجموعات الهيدروكـــسيل للسكريات الأحادية فمثلاً يعطي كل من الجلوكوز ، الفركتوز والمانوز نفـــس الـــ **Osazone** الناتج من خلال تفاعله مع **Phenyl Hydraine** وبالتحديـــد تشترك ذرتي الكربون 1 و 2 بالتفاعل موضحاً بالتفاعل التالي :



(2)الاختزال وتكوين السكريات الكحولية :

يختزل كل من الـ **Aldose** والـ **Ketoses** إلى الكحول المتعدد لمجاميع الهيدروكسيل وتتحول المجموعة الالدهايدية إلى كحول أولي وتتحول المجموعة الكيتونية إلى كحول ثاني .

ويتكون من كل سكر تابع لـ **Aldose** نوع واحد من السكر الكحولي ومن السكريات الكيتونية نوعين من الكحولات السكرية ، فينتج من اختزال **D- Glucose** السكر الكحولي **(D- Sorbitol)** .

ويتكون من اختزال **Galactose** السكر الكحولي **Dulcitol** ومن سكر الـ **Mannose** يتكون الـ **D- Mannitol** أما اختزال الـ **D- Fructose** فينتج عنه خليط من **D- Sorbitol** و **D- Mannitol** .

ويشتق اسم السكريات الكحولية من الاسم العام لمجموعة السكريات وذلك باستبدال الـ **(Ose-)** بالمقطع **(itol)** بعدها نحصل على الاسم العام للسكريات الكحولية ذات الكربون السداسي **(Hexitol)** . أما التي تحتوي على خمسة ذرات كربون فيطلق عليها **Pentitol** .

وتتم عملية الاختزال باستعمال ملغم الصوديوم **Sodium Amalgam** أو بالهدرجة تحت ضغط عال بوجود النيكل كعامل مساعد .

(3)تأثير القلويات على السكريات الأحادية :

تتحسس السكريات الأحادية بالقلويات وتتأثر في القاعدة المعتدلة ، مثل **Lime – Water** المشبع وفي درجة حرارة الغرفة ، وتحدث لها تغيرات داخلية مختلفة في التركيب البنائي للسكر نتيجة انتقال بعض الذرات من موضعها إلى موضع آخر في الجزئ .

فتتحـــول الـــسكريات بـــصورة ســـريعة إلـــى خلـــيط وتـــسمى تغيرات (**Lobry Debruyn – Alberda Van Ekenstein**) والتي تحدث فالسكريات التي تختلف في تركيب ذرّتي الكربون الأولى والثانية والتي تماثل في تركيب باقي الجزئ مثل **D- Glucose D- Mannose** ، **D- Fructose** نتيجة حدوث التغير الأيوني في هذا الوسط العادي .

فالجلوكوز يعطي خليط من **D- Mannose** و **D- Fructose** ، وذلك بانتقال ذرة الهيدروجين من ذرة الجلوكوز الثانية مكونـــة المركـــب ثنائيـــة الانيول (**1 2 – Enediol**) ذات الرابطة الزوجية بين ذرتي الكربون الأولى والثانية والمركـــب هـــذا غيـــر ثابـــت يتحـــول إلـــى الـــ **Mannose** أو الـــ **Fructose** .

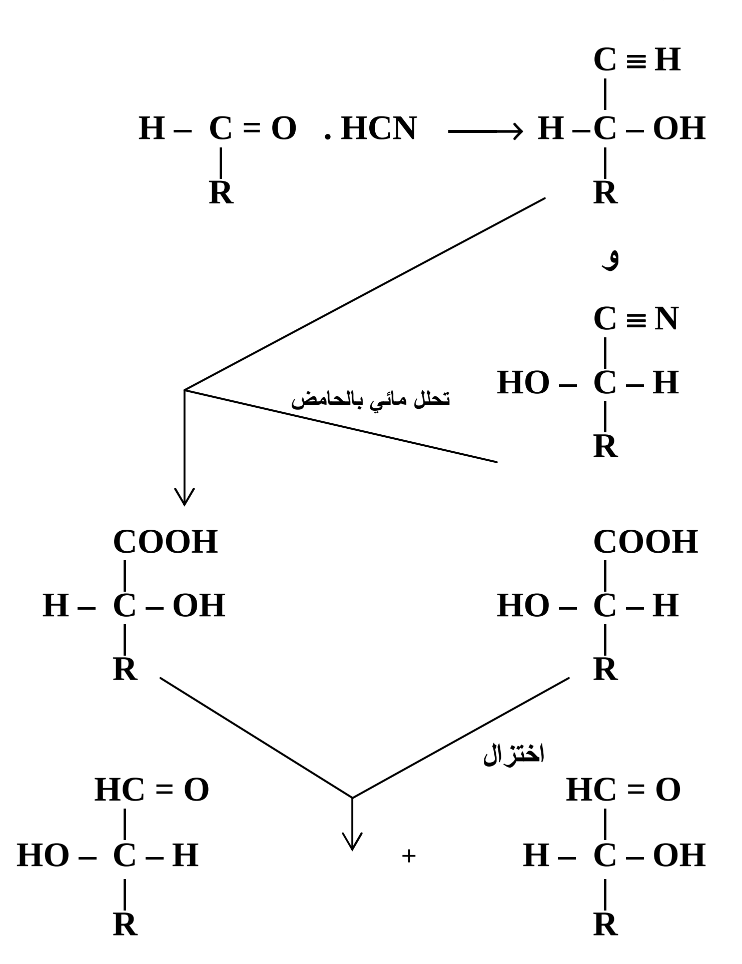
فمثلاً عند معاملة الجلوكوز بـــ **0.04 NaOH%** ينـــتج عنـــه **D- Fructose** (حوالي 30%) غير المتغير (1%) ويمكـــن تكـــون كميتـــه صغيرة من **D- Allulose** في بعض الظروف من خلال **2,3 Enediol** .

D_ glucose ⇌ 1,2 _ enediol ⇌ D_ mannose

D_ fructose ⇌ 2,3 _ enediol ⇌ D _ allulose

(4)مع سيانيد الهيدروجين :

تتفاعل الـ **HCN** مع مجموعة الالدهايد مكونة ذرة جديدة كربونية غير متناسقة **(Asymmetric)** ينتج عن هذا التفاعل نوعان من الـ **Cyanohydrin**



(5)مع هيدروكسيل أمين :

يندمج الهيدروكسيل الأمين مع الجلوكوز مثلاً وكذلك مع الالدوزرات والكيتونات الأخرى وينتج مع الجلوكوز مركب الاكريم **(Oximes)**

$$
\begin{array}{l}
\mathrm{H-C=O} \\
\mathrm{H-C-OH} \\
\mathrm{HO-C-H} \\
\mathrm{H-C-OH} + H_2N-OH \\
\mathrm{H-C-OH} \\
\mathrm{CH_2OH}
\end{array}
$$

D- glucose

$\downarrow$

$$
\begin{array}{l}
\mathrm{H-C=N-OH} \\
\mathrm{H-C-OH} \\
\mathrm{HO-C-H} \qquad + H_2O \\
\mathrm{H-C-OH} \\
\mathrm{H-C-OH} \\
\mathrm{CH_2OH}
\end{array}
$$

D- glucose oxime

(6)تأثير مختلف العوامل المؤكسدة :

أ- البـــروم :

يقوم البروم في وسط متعادل أو حامضي بأكسدة مجموعة بالالدهايد مكوناً حـامض الــ **Aldonic** ويتصرف كعامل مؤكسد ضعيف لا يستطيع أكسدة الكيتونات كما يتصرف البروم كعامل مؤكسد قوي في الوسط القاعدي ولمجموعة الكيتونات ومجموعة الكحول الأولية مكوناً أحماضاً ثنائية الكربوكسيل .

ويتأكسد الــ **Aldose** في ماء البروم ويحول الالدهايد إلى مجموعة الكاربوكسيل مكوناً حامض الــ **Aldonic** عن طريق التفاعلات التالية :

$$Br_2 + HOH \longrightarrow HOBr + HBr$$

فالجلوكوز يتأكسد إلى حامض **Gluconic** وبنفس الطريقة يتحول إلى **Arabinose** ، **Galactose** ، **Mannose** إلـــى **Mannoic** ، **Galactonic** ، **Arabonic** على التوالي .

$$\begin{array}{c} H-C=O \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HOBr \longrightarrow \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HBr$$

D- glucose **D- gluconic حامض**

<u>ب– محاليل اليود القاعدية :</u>

يتأكسد الــ **Aldoses** بصورة سريعة إلى حامض الــ **Aldonic** في المحيط القاعدي لليود حسب التفاعلات التالية :

$$I_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaOI + NaI + H_2O$$

$$R - HO + NaOI + NaOH \longrightarrow R\ COONa + NaI + H_2O$$

وعند تسخين حامض الــ **Aldonic (Gluconic)** يتحـــرر المـــاء ويتكون خليط من جاما ودلتا لاكتون **Lactone**

يحصل الاتزان في المحاليل المائية بين حامض الجلونيك واللاكتون بنوعيه الجاما والدلتا ، أما الأحماض السكرية الأخرى التـــي تملـــك خمـــسة ذرات كربون أو أكثر فلها نوعين من اللاكتون ، والتي فيها 4 ذرات كربون

فتكون لاكتون واحد . ويمكن أن تختزل هذه اللاكتونـــات إلـــى الـــسكريات المناسبة وذلك بمعاملتها بالصوديوم المملغم بوجود الكبريتيك المخفف .

```
 ┌────────┐                                    ┌────────┐
 C=O      │             COOH                   C=O      │
 |        │             |                      |        │
H-C-OH    │          H-C-OH                 H-C-OH      │
 |        │             |                      |        │
HO-C-H    O+H2O      HO-C-H          H2O+HO-C-H         O
 |        │             |                      |        │
H-C───────┘          H-C-OH                 H-C-OH      │
 |                      |                      |        │
H-C-OH               H-C-OH                 H-C─────────┘
 |                      |                      |
 CH2OH                 CH2OH                  CH2OH
```

وعندما تتأكسد املاك الكالـــسيوم للأحمـــاض الالدونيـــة بواســـطة بيروكسيد الهايدروجين بوجود Fe^{+++} . كعامل مساعد تتحرر CO_2 ويبقـــى السكر الذي تنقصه ذرة كربون .

```
       COOH
        |
  H -  C - OH
        |
HO -  C - H                              CHO
        |                                  |
  H -  C - OH    + H2O2 Fe+++       HO -  C - H + CO2 + 2H2O
        |                                  |
       H - C - OH                     H -  C - OH
        |                                  |
       CH2OH                              CH2OH

       D- gluconic                        D- arabinose
```

ج- الأكسدة بواسطة حامض فوق الايوديك :

يستعمل حامض فوق الايوديك لكسر الرابطة التي تربط مجموعـــات الهيدروكسيل المنفردة فمثلاً عند معاملـــة **α – Methyl – D – Glucoside**

مع حامض فوق الايوديك بنفصل الرابطة بين ذرتي الكربون 2 و 3 وكذلك بين 3 و 4 ونتيجة لذلك ينفصل C_2 وما عليها من مجموعة كحول تحت تأثير العامل المؤكسد .

د- الأكسدة بحامض النتريك :

تعتبر المحاليل المخففة لهذا الحامض (أحماضاً ضعيفة وبالتالي فهي تأكسد الـــ **Aldose** إلى أحماض الدونيـــة وعنـــد زيـــادة تركيـــز حـــامض النتريك (50%) تتأكسد المجموعة الالدهايدية ومجموعة الكحول الأولـــي لتكوين أحماض الـــ **Aldaric** أو الـــ **Saccharic**

```
        COOH
        |
   H – C – OH
        |
  HO – C – H
        |
   H – C – OH
        |
   H – C – OH
        |
        COOH
```

D- glucaric
D- glucosaccharic

```
        COOH
        |
  HO – C – H
        |
  HO – C – H
        |
   H – C – OH
        |
   H – C – OH
        |
        COOH
```

D- mannaric
D- mannosaccharic

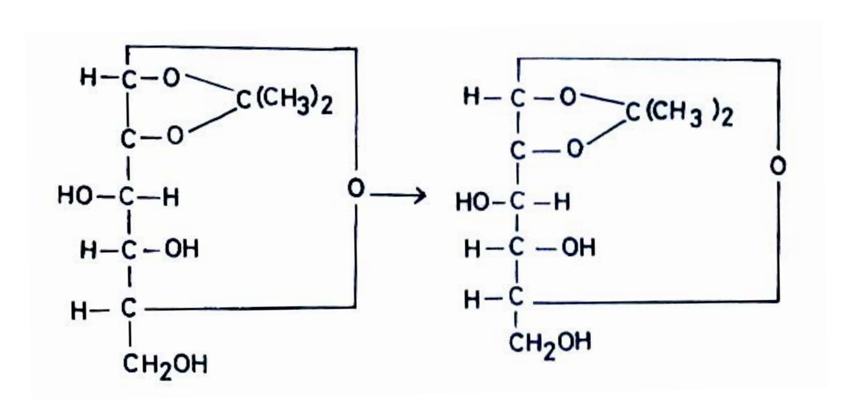
```
        COOH
        |
   H – C – OH
        |
  HO – C – H
        |
  HO – C – H
        |
   H – C – OH
        |
        COOH
```

D- galactosaccharic
D- galactaric (music)

تضاف التابع **Saccharic** لاسم السكر فالـــ **glucosaccharic** يعني السكر المتكون من أكسدة الجلوكوز في مجموعتيه الالدهايد والكحول الأولي أو يمكن إضافة التابع **aric** للسكر الذي يتأكسد مثل **Glucaric Arabaric, Xylaric**

<u>هـ- الأكسدة بوجود عامل مساعد :</u>

وعند أكسدة الالدوز تتحول مجموعة الكحول الأولية إلى الكاربوكسيل بدون أكسدة الالدهايد ويتكون حينئذ حامض اليورونيك وعليه يجب المحافظة على مجموعة الالدهايد من الأكسدة بوقايتها عن طريق تحويلها إلى الكلاسكوسايد أو مشتق اسيتوني مثل **1.2 – O – Isoproy Lidene – D Glucose** .



ويمكـــــــن رفـــــع **Isopropy lidene** بالأســـــيتون لتكـــــوين حامض **D – glucuronic**

" الأسئلـــــــة "

1- تكلم بالتفصيل عن أقسام الكربوهيدرات .

2- بين البناء الكيميائي للسكريات الأحادية .

3- اثبت التركيب الكيميائي للسكريات الأحادية .

4- اذكر الطرق المختلفة لتعيين التركيب الكيميائي للجلوكوز .

5- بين بالرسم الشكل الوضعي للسكريات الأحادية .

6- بين بالرسم الصيغة المستوية لفيشر لكتابة رموز المتشابهات الضوئية .

7- تكلم بالتفصيل عن الفراغية والمتشابهات الضوئية .

8- أكتب مذكرات علمية عن الضوء المستقطب والنشاط الـضوئي . ثـم ارسم جهاز مقياس الاستقطاب مع الشرح .

9- وضح الرسوم المبسطة التخطيطية للسكريات .

10- تكلم مع الرسم عن أشكال فيشر الحلقية .

11- أذكر طرق اثبات التركيب الحلقي للسكريات .

12- بين بالمعادلات تفاعلات السكريات الأحادية .

13- وضع بالمعادلات تأثير القلويات والاختزال علي السكريات الأحادية .

الباب الخامس عشر
كيمياء المركبات الاليفاتية الحلقية

الباب الخامس عشر

كيمياء المركبات الاليفاتية الحلقية

مقدمـــة :

من المعلوم أنه من الممكن تصنيف الجزيئات العضوية الحاوية لحلقات متكونة من التحام ذرات كاربون على أساس أنها مركبات كاربونية حلقية (**Carbocyclic**) . يكمن ضمن هذه المجموعة صنفين من المركبات هي الاروماتية الحلقية والاليفاتية الحلقية .

وسنتطرق في هذا الباب إلى المركبات الاليفاتية الحلقية التي تشكل الأغلبية العظمى من أنظمة المركبات الكاربونية الحلقية ، بصنفيها المشبعة وغير المشبعة وهي كما سنلاحظ أكثر قرباً في خواصها للمركبات الاليفاتية .

وتعدّ المركبات الاليفاتية الحلقية من المركبات المهمة جداً وذلك لأن العديد من المركبات الطبيعية مثل التربينات والستيرويدات والعديد من أشباه القلويدات لها تراكيب مبنية من أنظمة حلقية أليفاتية .

تسمية الالكانات الحلقية :

تميز تسمية المركبات الاليفاتية الحلقية بالنظامية باستخدام المصطلح حلقي (**Cyclo**) بعد اسم المركب ، وكذلك يستخدم ثنائي الحلقة أو ثلاثي الحلقة للمركبات الحاوية على أكثر من حلقة واحدة ملتحمة .

ويستدل على حجم الحلقة باستخدام الاصطلاحات العامة والتي تدل على أطوال السلاسل المختلفة للالكانات . والالكينات والالكاينات العادية ، فمثلاً :

$$\underset{\text{هكسان حلقي}}{\text{cyclo-}C_6H_{12}}\quad \underset{\text{بنتان حلقي}}{\text{cyclo-}C_5H_{10}}\quad \underset{\text{بيوتان حلقي}}{\text{cyclo-}C_4H_8}\quad \underset{\text{بروبان حلقي}}{\text{cyclo-}C_3H_6}$$

هكسان حلقي بنتان حلقي بيوتان حلقي بروبان حلقي

أما المركبات الاليفاتية الحلقية الحاوية على رابطة مزدوجة واحدة أو أكثر فأنها تسمى اعتيادياً وكما في الأمثلة التالية :

بنتين حلقي بيوتين حلقي اوكتا – 1،2 – دايين حلقي

هبتاترايين حلقي بنتادايين حلقي

أما في حالة وجود مجموعة وظيفية معوضة واحدة مثـــل – **CO** – **HO,** أو **CO_2H** – فإن المركب يسمى أسوة بتسمية المركب غير الحلقي .

حامض هكسان كاربوكسيليك الحلقي بنتانون حلقي بروبانول حلقي

أما في حالة وجود مجموعتين وظيفيتين فأن الترقيم سيكون ضرورياً لتوضيح موقعيهما كما في الأمثلة التالية :

CH_3 H_3C O CH_3 O CH_3 O O

2 ، 3 ، 4 ، 4– رباعي ميثيل – بيوتان – 1،3 – دايون حلقي

هكسان – 1،3 – دايون حلقي

وتسمية المركبات الاليفاتية ملتحمة الحلقات أو ذات الحلقات الجسرية فأنها أصعب من المركبات التي تطرقنا إليها وأنها تحتاج إلى خبرة جيدة في طريقة تسميتها ، إلا أنه توجد قاعدة عامة تتضمن ما يلي :

تسمى المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الأنظمة ثنائية الحلقة والحاوية على ذرتين أو أكثر من ذرات الكاربون المشتركة بين الحلقتين وكما يلي :

أ– يسمى المركب الأم على أساس عدد ذرات الكاربون الكلية في المركب يتبعه المصطلح ثنائي الحلقة .

ب– يسبق كل ذلك عدد ذرات الكاربون غير المشتركة في الحلقة مبتدئاً بالحلقة الكبيرة ونزولاً إلى الحلقة الأصغر على أن توضع فاصلة بين عدد وآخر وأن جميع الأرقام توضع بين قوسين كبيرين ، أما في حالة عدم وجود ذرة كاربون مشتركة فأنه يستدل على ذلك بالرقم (صفر) وكما في المثال التالي :

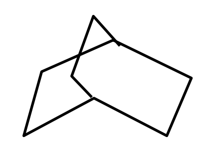
أ

ب

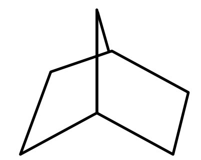
ويلاحظ أن عدد الذرات الكلية في الجزيئة هي عشر ذرات ، الاسم الأم ديكان . الذرتان المشتركان بين الحلقتين هما أ ، ب وأن عدد ذرات السلسلة الكاربونية في الحلقة الأولى هي أربع ذرات وعدد ذرات السلسلة الكاربونية في الحلقة الثانية هي أربع ذرات أيضاً .

ويلاحظ أيضاً أنه لا توجد أية ذرة كاربونية بين أ و ب عليه فأن الترقيم سيكون (4 ، 4 ، صفر) . بهذا فإن المركب هو (4 ، 4 ، صفر) ديكان ثنائي الحلقة ، وأن اسمه الشائع ديكالين .

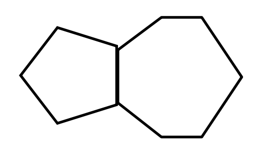
فيما يلي أسماء وتراكيب بعض هذه المركبات :



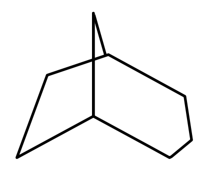
(2 ، 2 ، 2) اوكتان ثنائي



(2 ، 2 ، 1) هبتان ثنائي الحلقة
يدعى نوربورنان أيضاً



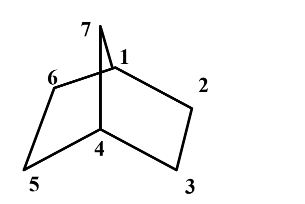
(5 ، 3 ، صفر) ديكان ثنائي الحلقة

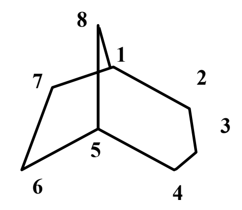


(2 ، 2 ، 1) اوكتان ثنائي الحلقة

أما بالنسبة للترقيم في مثل هذه المركبات فأنه يمكن إتباع القاعدة التالية :

يبدأ الترقيم من إحدى ذرات الكاربون المشتركة باتجاه السلسلة الأطول حتى وصول ذرة الكاربون المشتركة ، ثم باتجاه السلسلة الثانية الأقصر فالأقصر . وكما موضح :





<u>تحضير البروبان الحلقي ومشتقاته :</u>

<u>أ- إضافة الكاربين على رابطة كاربون – كاربون المزدوجة</u>

تعد طريقة إضافة الكاربيين إلى الروابط المزدوجة من أحسن الطرق التي تؤدي إلى تصنيع البروبان الحلقي ومشتقاته ، وبصورة خاصة مركبات الهالوبروبانات الحلقية وكما في المعادلة التالية :

$$>C=C< \; + \; :C< \longrightarrow \text{cyclopropane}$$

وتعدّ الكاربينات أصناف فعالة جداً ذات الوجود الموقت والتي تتميز باحتوائها على ذرة كاربون ناقصة الكترونياً حيث أنها تحتوي على ست الكترونات في مدارها الخارجي .

ومن الممكن الحصول على الكاربينات بطرق مختلفة ، إلا أن أكثرها شيوعاً لتحضير المثيلين ($CH_2:$) هي بوساطة التفكك المحث ضوئياً للدايازوميثان CH_2N_2 كما بالمعادلة التالية :

$$CH_2 = N = N \xrightarrow{hv} CH_2: + N_2$$

كذلك فأن الطريقة الشائعة لتحضير ثنائي كلورو كاربيين هي من خلال تفاعل الكلوروفورم مع قاعدة قوية ، وتوضح المعادلات التالية الطرق المختلفة لتحضير أنواع الكاربينات :

$$t\text{-}BuO^{-} + CHCl_3 \longrightarrow BuOH + \bar{C}Cl_3$$

$$\bar{C}Cl_3 \longrightarrow :CCl_2 + Cl^{-}$$

$$n\text{-}BuLi + CH_2Cl_2 \longrightarrow C_4H_{10} + LiCHCl_2 \longrightarrow :CHCl + LiCl,$$

$$Br_3C.CO_2Na \xrightarrow{\Delta} \bar{C}Br_3 + CO_2 + Na^{+} \longrightarrow :CBr_2 + NaBr$$

$$PhHgCBr_3 \xrightarrow{\Delta} Ph\,HgBr + :CBr_2$$

والميثلين ($:CBr_2$) كمثال على الكاربينات له حالتين الأولى المستقرة وتدعى بالحالة الثلاثية (**Triplet**) أو ثنائية الجذر ، أما الثانية فهي المثارة وتدعى بالحالة الأحادية (**Singlet**) .

ولقد وجد بان اللف الزوجي في الحالة الأحادية سيسمح بإضافة الكاربينات على الاوليفينات بصورة توافقية ذات خصوصية تجسمية . بينما في الحالة الثلاثية فأن الدوران الحر سيحمل الإضافة غير التخصصية مما سيؤدي إلى تكوين خليط من النواتج عليه فأن نواتج إضافة الكاربينات ستعتمد على نوع الكاربين المتفاعل وطريقة تحضيره .

ولقد وجد أن الكاربين ثنائي الهالوجين مثل ($:CBr_2$) هو أحادي الحالة مما يجعل إضافته إلى الروابط المزدوجة بصورة تجسمية خاصة ، بينما يعطي الكاربين أحادي الهالوجين خليط لمتماثلين وكما توضح المعادلات التالية :

ترانس – ٢ – بيوتين

سس – ٢ – بيوتين

بينما وجد أن المثيلين ($:CBr_2$) والمحضر مــن التفكــك المنــشط ضوئياً للذيازوميثان فأنه يضاف بصورة تجسمية خاصة ، إلا أنه يحدث وفي اغلب الحالات تفاعلات حشر (**Insertion**) في رابطة **C – H** ، ويتكــون نتيجة لذلك نواتج جانبية غير مرغوب فيها وكما توضح المعادلة التالية :

ب– تفاعل فورتز Wurtz Reaction :

لقد تم التطرق إلى تفاعل فورتز في بداية دراسة الالكانــات ، علــى أنه أحــد الطــرق التــي تــستخدم لتحــضير الالكانــات مــن هاليــدات الالكيل والصوديوم ، ولقد استغل هذا التفاعل لمركب 1 ، 3 – ثنائي كلورو بروبان حيث أن معاملته مع الصوديوم سيعطي البروبان الحلقي وبمنتوج جيد كما بالمعادلة التالية :

$$CH_2\begin{matrix} CH_2-Cl \\ CH_2-Cl \end{matrix} \xrightarrow{Zn, NaI} H_2C\begin{matrix} CH_2-ZnX \\ CH_2-X \end{matrix} \longrightarrow H_2C\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$

1 ، 3 – ثنائي كلورو بروبان **بروبان حلقي**

وإحدى التطبيقات الأخـــرى لتفاعـــل فـــورتز هـــي فـــي تحـــضير السبايروبنتان **[Spiropentane]** وهو مركب حاو لحلقتين مـــن البروبـــان الحلقي تربطهما ذرة كاربون مشتركة كما بالمعادلة التالية :

$$\begin{matrix} Br-CH_2 \\ Br-CH_2 \end{matrix} C \begin{matrix} CH_2-Br \\ CH_2-Br \end{matrix} + 2Zn \longrightarrow \bowtie + \square{=}CH_2$$

بنتارينريتيل برومايد **سبايروبنتان** **ميثيلين بيوتان حلقي**

تفاعل سايمونس – سميث Simmons – Smith reaction :

تتضمن الطريقة المناسبة والأكثر شيوعاً لتحضير البروبان الحلقـــي ومشتقاته تفاعل الالكينات مع يوديد الميثيلين بوجـــود مـــزدوج الخارصـــين والنحاس . الذي يعطي الميثيلين .

وفي التفاعل يضاف بطريقة تجسمية خاصة إلى الاولیفين وبدون أي تفاعل حشري يسمى هذا التفاعل بتفاعل ســـايمونس – ســـميث . وتوضـــح الأمثلة في المعادلتين الآتيتين هذا التفاعل :

$$\begin{matrix} Me \\ H \end{matrix} C{=}C \begin{matrix} H \\ CO_2Et \end{matrix} \xrightarrow[Zn/Cu]{CH_2I_2} \text{Me, H, H, } CO_2Et \text{ cyclopropane}$$

$$\begin{matrix} CH_3(CH_2)_7 \\ H \end{matrix} C{=}C \begin{matrix} (CH_2)_7CO_2Me \\ H \end{matrix} \xrightarrow[Zn/Cu]{CH_2I_2} \text{cyclopropane with } CH_3(CH_2)_7,\ (CH_2)_7CO_2Me,\ H,\ H$$

تحضير البيوتان الحلقي ومشتقاته :

لا يمكن استخدام جميع الطرق التي تم التطرق إليها في تحضير البروبان الحلقي لتحضير البيوتان الحلقي إلا أنه بالتأكيد توجد بعض الطرق التي يمكن استخدامها لكلا المركبين .

فعلى سبيل المثال لا يمكن إطلاقاً تحضير البيوتان الحلقي باستخدام طريقة فورتز والتي سبق ذكرها ، وذلك لأنه من الصعب جعل نهايتي 1 ، 4 – ثنائي برومو بيوتان قريبتين ليمكنهما تكوين المركب الحلقي المذكور .

وعلى العكس من ذلك فأنه من الممكن استخدام طريقة الإزاحات النيوكليوفيلية لهذا الغرض ، وفيما يلي بعض الطرق التي استخدمت لتحضير مشتقات البيوتان الحلقي .

أ– الإضافات الحلقية للاوليفينات Cycloaddition of olefins :

يمكن لبعض المركبات الاليفينية وبالذات الحاوية لرابطة مزدوجة نشطة أن تعاني من تفاعلات الإضافة الحلقية والتي ينتج عنها تكون حلقات البيوتان الحلقي . ويمكن تصنيف هذه التفاعلات ضمن نوعين هما :

أ– إضافة الاوليفينات النشطة الواحدة للأخرى (كمثال ديمرتها) .

ب– النوع الثاني إضافة الاوليفينات النشطة على الاوليفينات غير النشطة . الكيتين ($CH_2 = C = O$) والاوليفينات المعوضة بعدد من

المجاميع الساحبة للالكترونات مثل الاوليفنيات المفلورة ، يمكن عدها كأوليفينات نشطة .

فمثلاً الديمرة المنشطة حرارياً لرباعي فلورو ايثلين لتكــوين ثمــاني فلورو بيوتان حلقي معادلة (أ) ، تفاعل 1 ، 1– ثنائي كلــورو – 2 ، 2 – ثنائي فلورو ايثيلين لتكوين رباعي كلورو . رباعي فلورو بيوتان حلقي .

معادلة (ب) توضح بعض أمثلة لإضافة الاوليفينات أمــا إضــافة الكيتين ثنائي التعويض لتكوين 1 ، 4 – بيوتادا ينون الحلقي رباعي التعويض معادلة (جـ) فهي مثال على ديمرة الاوليفينات المنشطة (النوع أ) .

(أ)

$$2\,CF_2 = CF_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} \begin{array}{l} CF_2 - CF_2 \\ |\quad\quad\; | \\ CF_2 - CF_2 \end{array}$$

(ب)

$$2\,CF_2 = CCl \xrightarrow{\text{حرارة}} \begin{array}{l} CF_2 - CCl_4 \\ |\quad\quad\; | \\ CF_2 - CCl_2 \end{array}$$

(جـ)

$$2\,(Me)_2C=C=O \longrightarrow \text{(Me)}_2\text{-cyclobutane-1,3-dione-(Me)}_2$$

في حين أن إضافة رباعي فلورو ايثيلين على الايثيلين لتكوين رباعي فلورو بيوتان حلقي معادلة (د) وأن إضافة الكيتين على البنتــاداايين الحلقــي لتكوين الكيتون ثنائي الحلقة معادلة (هـ) فهي أمثلة على إضافة الاوليفينــات النشطة على الأوليفينات غير النشطة .

(د)

$$CF_2 = CF_2 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow \begin{array}{c} CF_2 - CF_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$$

(هـ)

$$\text{cyclopentadiene} + CH_2=C=O \longrightarrow \text{bicyclic cyclobutanone}$$

<u>ب- من مشتقات البيوتان الحلقي المتوفرة</u>

نجد أن هناك العديد من التفاعلات التي سبق ذكرها في العديد من المواقع في هذا الكتاب والتي يمكن من خلالها تحويل بعض المجاميع الوظيفية إلى مجاميع أخرى ، يمكن استخدام هذه الطرق واستغلالها لتحويل مشتقات البيوتان الحلقي إلى البيوتان الحلقي ومنها ما هو موضح في المعادلات التالية :

$$\square\!-\!Br \xrightarrow{Mg} \square\!-\!MgBr \xrightarrow{H_2O} \square$$

$$\text{cyclopentanone} \xrightarrow[\text{في حالة بخار}]{h\nu} \square + CO$$

$$\square\!=\!O \quad NH_2 - NH_2 \xrightarrow{KOH} \square$$

<u>تحضير البنتان الحلقي ومشتقاته :</u>

يمكن تحضير البنتان الحلقي ومشتقاته باستخدام بعض الطرق العامة والتي تم التطرق إليها في تحضير الالكانات الحلقية الأخرى ، وفيما يلي بعض هذه الطرق التي أمكن تطبيقها خاصة على البنتانات الحلقية .

أ– تفاعل ديكمان Diekman Reaction :

يعد هذا التفاعل واحداً من تفاعلات الأسيلة الضمنية والتي يمكن ببساطة تمثيلها بتكاثف ثنائي الاسترات لتكوين أسترات بيتا – كيتو .

وكمثال على ذلك فإن أديبات ثنائي الايثيل يمكنها أن تعاني هذا النوع من التفاعلات وذلك بتأثير ايثوكسيد الصوديوم أو قاعدة مثل هيدروكسيد الباريوم .

ب– تفاعل الاسايلون The Acyloin Reaction :

إحدى الطرق الشائعة لتحضير المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحجوم المعتدلة هو تكاثف الاسايلون والذي فيه يتفاعل مركب ثنائي الاستر الملائم عند سطح فلز الصوديوم ليعطي الاسايلون شرط أن يجرى التفاعل بغياب الأوكسجين كلياً وتوضح المعادلة الآتية هذه الطريقة :

$$(H_2C)_{n-2}\begin{matrix} CO_2Et \\ CO_2Et \end{matrix} \xrightarrow{2Na} (H_2C)_{n-2}\begin{matrix} C\begin{matrix} OEt \\ O^- \end{matrix} \\ C\begin{matrix} O^- \\ OEt \end{matrix} \end{matrix} \xrightarrow{-OEt^-}$$

$C{=}O$ $\quad$ $C{-}O^-$ $\quad$ $C{=}O$

$(H_2C)_{n-2}$ C=O $\xrightarrow{2Na}$ $(H_2C)_{n-2}$ C–O⁻ $\xrightarrow{HOAc}$ $(H_2C)_{n-2}$ CHOH

اسايلون

تحضير الهكسان الحلقي :

يمكن القول أن أكثر الطرق ملائمة لتحضير الهكسان الحلقي ومشتقاته هي باختزال المواد الهيدروكاربونية الاروماتية المناظرة ، والتي هي غالباً ما تكون أكثر توفراً وأسهل تحضيراً .

ويتم ذلك باستخدام الهدرجة المحفزة ، يعد عنصر الروتينيوم **Ru** من أكثر العناصر استخداماً كحافز في مثل هذه الهدرجات وكما في المعادلة التالية :

$C_6H_5CO_2H \xrightarrow[150°، 150 \text{ ضغط جوي}]{H_2, Ni} C_6H_{11}CO_2H$

$C_6H_6 \xrightarrow[H_2]{Ru} C_6H_{12}$

كذلك فإن الاختزال الانتقائي للمركبات الاروماتية بوساطة فلز – أمونيا – كحول والذي يعرف باختزال بيرج **Birch reduction** يعد واحداً من الطرق المهمة لتحضير 1 ، 4 – هكسادايينات حلقية ومشتقاتها وذلك بدأ بالنبزين أو مشتقاته . وكما توضح المعادلتين الآتيتين :

H H 1 R 6 2 5 3 4 R

Na / NH_3 Na / NH_3

H H   H H H H

1 ، 4 . هكسادايين حلقي

OMe Li / NH_3 كحول   OMe

بالإضافة إلى هاتين الطريقتين توجد طريقة أخرى لتحضير مركبات حلقية سداسية النظام إلا وهي تفاعل ديلز – الدر بين الداي‌ينات ومعوضـــاتها والداي‌ينوفيلات المختلفة . وكما توضح المعادلة التالية تحضير الهكسين الحلقي من تفاعل 1 ، 3 – بيوتادايين والايثيلين .

Δ

تفاعلات المركبات الحلقية :

من المعلوم بأن المركبات صـــغيرة الحلقـــة هـــي أقـــل اســـتقراراً من المركبات ذات الأنظمة الحلقية الاعتيادية ، وأنه يمكـــن اعتبـــار ســـبب عدم الاستقرارية المذكورة هو زيادة التوتر أو الـــشد الموجـــود فـــي مثـــل هذه الجزيئات .

أمـــا إذا حولنـــا ذلـــك إلـــى اعتبـــارات فعاليـــة هـــذه الأنظمـــة فأننا سنتوقع وبدون شـــك أن المركبـــات صـــغيرة الحلقـــة ســـوف تعـــاني

من تفاعلات تؤدي إلى فتح هذه الحلقات بــصورة أســهل مــن المركبــات معتدلة الحلقة .

وكمثال على ذلك فلقد وجد أن هدرجة بعض الالكانات الحلقية ستدعم هذا الرأي ، فالبروبان الحلقي مثلاً تم هدرجته بوجود النيكل إلــى البروبــان الاعتيادي عند 80°م ، بينما البيوتان الحلقي احتاج وجود نفس العامل إلــى درجة حرارة 180°م لكي يتحول إلى البيوتان الاعتيادي .

أما البنتان فلقد لوحظ أن عملية فتح الحلقة تحت نفس الظروف يمكن أن تتم عند درجة 300°م لتعطي البنتان الاعتيادي ، عليــه فــسوف نركــز في تفاعلات المركبات الحلقيــة علــى المركبــات الــصغيرة الحلقــة أولاً وبصورة أكثر تفصيلاً .

وبــصورة عامــة ، يعــاني البروبــان الحلقــي مــن تفــاعلات الإضافة بصورة أصعب بقليل مــن البــروبيلين ، فــالكلورة مــثلاً تحتــاج إلى حامض لويس كــي يعمــل علــى اســتقطاب جزيئــة الكلــور بينمــا تحدث التفاعلات مع حامض الكبريتيك ومحاليل الأحماض البروتية بــصورة أسرع مما مع الالكينات .

ومن ناحية أخرى لا يعاني البيوتان الحلقي مــن معظــم تفــاعلات الإضافة والتي تؤدي إلى فتح حلقة البروبان الحلقي فمثلاً يمكن هدرجته ولكن تحت ظروف أكثر قوة مما يحتاجه تفاعل البروبان الحلقي .

نظرية باير :

اســتطاع العــالم الألمــاني بــاير أن يــضع نظريتــه الخاصــة بتفسير بعــض حقــائق كيميــاء المركبــات الاليفاتيــة الحلقيــة وبالــذات

في ما يتعلق فـــي ميـــل البروبـــان والبيوتـــان الحلقيـــين لفـــتح حلقـــاتهم من خلال دخولهما بعض التفاعلات العضوية ، ولقد وجد إن أساس نظريـــة باير هو ما يلي :

بصورة عامة ، عندما ترتبط ذرة كاربون إلى أربع ذرات آخر فـــإن الزاوية بين أي زوج من الروابط هي هرمية رباعية ومقـــدارها 109.5° ، بينما لو تمعناً في تركيب حلقة البروبان الحلقي لوجدناها مثلثة وبثلاث زوايا قيمة كل منها 60°م أما حلقة البروبان الحلقي فهي مربعة ولها أربع زوايـــا قيمة كل منها 90° .

لذلك فأن في هذين المركبين ستكون قيمـــة الزاويـــة بـــين أي زوج من الروابط أقل من 109.5° (حسب نظرية بـــايير) لـــذلك فأنهـــا يجـــب أن تكون مضغوطة أو مشدودة لكي تصل إلـــى 60° أو 90° لكـــي تثبـــت هندسية الحلقة .

وهذا الشذوذ أو الحياد عن قيمة زاوية الرابطة العادية أدى إلى جعل هذه الجزيئات مشدودة أو متوترة . وعليه فإنها غير مـــستقرة مقارنـــة مـــع الجزيئات ذات الزوايا الهرمية الرباعية .

من هذا نستنتج أن للبروبان والبيوتان الحلقيين ميل لدخول تفـــاعلات فتح الحلقة وذلك للتخلص من هذا الشد أو التوتر والتحـــول إلـــى مركبـــات مفتوحة أكثر استقراراً .

ومما لا شك فيه أن حياد الزاوية في البروبان الحلقي هو أكثر بكثير مما عليه في البيوتان الحلقي (49.5° مقارنة مع 19.5°) عليه فأن البروبان الحلقي أكثر توتراً من البيوتان الحلقي وبسببه فأن الأول سيعاني تفاعلات فتح الحلقة بصورة أسهل من الأخير .

وفي الأخيـــر اعتبـــر بـــايير أن المركبـــات الحلقيـــة الأصـــغر أو الأكبر من البنتان أو الهكسان الحلقيين هما غير مـــستقرة ، وبـــسبب ذلـــك فأن تحـــضير المركبـــات ذوات الحلقـــات الكبيـــرة يكـــون صـــعباً ، أمـــا المركبات الصغيرة فأنها ستعاني تفـــاعلات فـــتح الحلقـــة بـــصورة ســـهلة معتمدة على قوة التوتر .

<u>تفاعلات البروبان الحلقي :</u>

<u>أ- إضافة الهيدروجين</u>

يضاف الهيدروجين إلى البروبان الحلقي حفزيـــاً ، ويـــستخدم لهـــذا الغرض النيكل أو البلاديوم وعند درجات حرارية معتدلة (80 – 100°م) ليعطي البروبان العادي . كما بالمعادلة التالية :

$$\text{cyclo-}(H_2C\text{–}CH_2\text{–}H_2C) \xrightarrow[\circ A]{Ni, H_2,} \underset{|\atop H}{CH_2}CH_2\underset{|\atop H}{CH_2}$$

<u>ب- إضافة الهالوجينات :</u>

يضاف البروم المذاب في رابع كلوريد الكاربون إلى البروبان الحلقي ليعطي 1 ، 3 – ثنائي برومو بروبان ، هذا التفاعل عند هذه الظروف هـــو أبطأ من الإضافة إلى الالكينات الاعتيادية .

وهذا التفاعل يمكن تعجيله بإضافة حامض لويس مثل $AlBr_3$. أمـــا الكلور فأنه لا يتفاعل إلا بوجود عامل مساعد مثـــل $FeCl_3$, $AlCl_3$ وكمـــا توضح المعادلة التالية :

$$\text{cyclo-}(H_2C\text{–}CH_2\text{–}) + X_2 \xrightarrow[AlX_3]{FeCl_3} CH_2CH_2CH_2$$

H_2C | X | X

ولقد وجد أن للمجاميع المعوضة على البروبان الحلقي تـــأثيراً فـــي سرعة التفاعل فالمجاميع الدافعة للالكترونات مثل – **R** ستزيد من فعالية هذه الحلقات تجاه تفاعل الإضافة مع الهالوجين بينما البروبانات الحلقية المعوضة بمجاميع ساحبة للالكترونات هي أقل فعالية مع الهالوجينات .

وكمثال فأن ميثيل بروبان حلقي هو أكثـــر فعاليـــة مـــن البروبـــان الحلقي وأن البروبان الحلقي الثنائي الاستر هو أقل فعاليـــة مـــن البروبـــان الحلقي تجاه الهالوجينات . والمعادلة التالية توضح تفاعـــل ميثيـــل بروبـــان حلقي مع الكلور :

$$\text{Me-cyclopropane} + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3\underset{\displaystyle Cl}{CH}\,CH_2\underset{\displaystyle Cl}{CH_2}$$

<u>جـ- إضافة الأحماض الهالوجينية :</u>

تضاف أحماض **H – X** إلى البروبان الحلقي مؤدية إلى فتح الحلقـــة وكما توضح المعادلة التالية :

$$\triangle + H-X \longrightarrow \underset{\displaystyle H}{CH_2}CH_2\,\underset{\displaystyle X}{CH_2}$$

ولقد وجد أن إضافة الأحماض إلى البروبانات الحلقية المعوضة غير المتماثلة ستعطي بعض الأدلة لطريقة فتح الحلقة الثلاثية وفي الحقيقة كما في الالكينات غير المتماثلة فإن الإضافة تحدث حسب قاعدة ماركينكوف .

ويكون ذلك بإضافة الهيدروجين إلى ذرة الكاربون الأقـــل تعويـــضاً بينما تضاف ذرة البروم إلى ذرة الكاربون الأكثر تعويضاً ، مثـــال إضـــافة **HBr** إلى ميثيل بروبان حلقي و 1 ، 1 ، 2 – ثلاثي ميثيل بروبان حلقي .

$$\text{Me-cyclopropane} + \text{H Br} \xrightarrow{AlCl_3} CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_2CH_3$$

$$\text{Me, Me, Me, H-cyclopropane} + \text{HBr} \longrightarrow Br\,\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}CH(CH_3)_2$$

وتستخدم تفاعلات فتح الحلقة هذه وبالذات مع **HBr** لإيجاد تراكيـــب بعض النواتج الطبيعية الحاوية على حلقة ثلاثية النظام ، كـــذلك فـــأن مـــن الممكن الحصول على معلومات أكثر حول هذه التراكيـــب إذا تـــم اســـتخدام **DBr** بدلاً من **HBr** إذ أن استخدام هذا العامل سيساعد على تعين الذرة التي تم الاتصال فيها بالديوتيريوم من خلال استخدام بعض الأطياف التي سيتعلمها الطالب لاحقاً .

" الأسئلـــــة "

1- مبتدئاً من الهكسانول الحلقي كيف يمكنك تحضير كـــلاً مـــن المركبـــات التالية :

أ) الهكسين الحلقي ب) 3 – بروموهكسين حلقي

ج) 1 ، 3 – هكسين دايول حلقي

2- من الممكن الحصول على برومو بيوتان حلقي من مركبات ذات سلاسل مفتوحة ، كيف يمكنك تحضير البيوتان الحلقي منه . وضح جميع ذلـــك بالمعادلات .

3- مبتدأ من البنتانول الحلقي ، خطط طريقة تحضيرية ذات انتقائية تجسمية لتحضير

أ)سس – 1 ، 2 – بنتان دايول . ب) ترانس – 2،1 – بنتان دايول

اذكر المواد والظروف اللازمة لذلك .

4- أياً من المركبات التالية يمكن تفريقها وأياً لا يمكنك من تفريقها بصرياً ، كذلك بين أياً من المركبات يمكن اعتبارها ميزو .

أ) سس – 1 ، 2 – هكسان دايول حلقي .

ب) ترانس – 1 ، 2 – هكسان دايول حلقي .

جـ) سس – 1 ، 3 – هكسان دايول حلقي .

د) ترانس – 1 ، 3 – هكسان دايول حلقي .

هـ) سس – 1 ، 4 – هكسان دايول حلقي .

و) ترانس – 1 ، 4 – هكسان دايول حلقي .

5- وضح أياً من المركبات في السؤال الرابع يمكن أن تتواجد على هيئة :

أ) وضعية واحدة .   ب) زوج من الأنداد الوضعية .

جـ) زوج من الأضداد الوضعية .

د) زوج من الأنداد ، كل منها يتواجد على هيئة وضعية واحدة .

6- ارسم الصيغ التركيبية للمتشاكلات الفراغية للمركبات التالية علم أياً منها يتواجد على هيئة ميزو أو أزواج من الأنداد البصرية .

أ) سس – 2 – كلورو هكسانول حلقي .

ب) ترانس – 2 – كلورو هكسانول حلقي .

جـ) سس – 3 – كلورو بنتانول حلقي .

د) ترانس – 3 – كلورو بنتانول حلقي .

7- أ) عند إضافة CCl_2**:** إلى البنتين الحلقي فأنه يتكون مركب واحد فقط . ما هو هذا المركب ؟

ب) أما عند إضافة **CBrCl:** للبنتين الحلقي فإنه يتكون خليط من المتشكلات التجسمية ، كيف يمكنك توضيح لماذا حدث هذا مقارنة مع أ .

8- رتب فعالية كل مجموعة من المركبات التالية بالنسبة للتفاعلات الموضحة :

أ) برومو هكسان حلقي ، 1 – برومو – 1 – ميثيل هكسان حلقي ، (برومو ميثيل) هكسان حلقي تجاه تفاعل S_N^2 .

ب) المركبات في أ تجاه تفاعل S_N^1 .

جـ) سس وترانس – 2 – برومو – 1 – ميثيل هكسان حلقي تجاه تفاعلات انتزاع هاليد الهيدروجين المحثة بقاعدة قوية .

المصطلحات العلمية

المصطلحـــات العلميـــــة

Epichlorohydrin.	ابيكلوروهيدرين
Atropine	أتروبين
Dimethyl ether	إثير ثنائى مثيل
Methyl ethyl ether	اثير مثيل اثيل
Ethers	إثيرات
Ethylamine	إثيل أمين
Ethylbenzene	إثيل بنزين
Ethylene	إثيلين
Reduction	اختزال
Dicarboxylic acids	احماض ثنائية الكربوكسيل
Carboxylic acids	احماض كربوكسيلية
Chlorobenzoic acids	احماض كلوروبنزويك
Nucleic acids	احماض نيوكلييك
Congo red	احمر كونجو
Baeyer test	اختبار باير
Tollen's test.	اختبار طولن

Clemmensen reduction	اختزال كليمنسن
Adenine	ادينين
Arynes	أراينات
Arginine	أرجينين
Coupling	ازدواج
Diazo coupling	إزدواج ديازو
Aspirin	أسبرين
Chromate esters	استرات كرومات
Esterification	أسترة
Fischer esterification	استرة فيشر
Octyl acetate	استيات اوكتيل
Methyl acetate	استيتات مثيل
Copper acetylides	استيليدات النحاس
Carbon black	اسود كربون
Ethyl acetate	أسيتات إثيل
Ammonium acetate	أسيتات أمونيوم

Vinyl acetate	اسيتات فاينايل
Acetaldehyde	اسيتالدهايد
Acetamide	اسيتاميد
Acetanilide	اسيتانيليد
Acetophenone	اسيتوفينون
Acetone	اسيتون
Acetylides	اسيتيليدات
Acetylene	اسيتيلين
Acylation	اسيلة
Radiation	اشعاع
Dyes,	اصابغ
Direct dyes	اصباغ مباشرة
Acridine	اكريدين
Acrilan	اكريلان
Acrylonitrile	اكريلونتريل
Oxidation	اكسدة

Ethylene oxide	**اكسيد اثيلسين**
Amino acids.	**الاحماض الامينية**
Fatty acids,	**الاحماض الدهنية**
Alanyl glycine	**الانيل جلايسين**
Ammonolysis	**التحلل النشادرى**
Aromatization	**التحور الاروماتى**
Altrose	**ألتروز**
Cracking	**التكسير**
Aldrin	**ألدرين**
Aldehydes	**الدهيدات**
Aldoses	**ألدوزات**
Aldol	**ألدول**
Resonance	**الرنين**
Bonds	**الروابط**
Alkanes	**ألكانات**
Cycloalkanes	**الكانات حلقية**

Alkynes	الكاينات
Electrophoresis	الكتروفوريسس
Electrophiles	الكتروفيلات
Alkylation	ألكلة
Alkoxides	ألكوكسيدات
Alkenes,	ألكينات
Cyclic anhydrides	الهيدريدات حلقية
Allose	ألوز
Allenes	ألينات
Amides	أميدات
Amylose	أميلوز
Amines.	أمينات
Aminopeptidase,	أمينو بيبتيداز
Dehydrohalogenation	انتزاع حمض هالوجينى
Anthracene	انثراسين
Indole	اندول

Indigo	**إنديجو**
Enzymes	**إنزيمات**
Insulin	**انسولين**
Conjugated systems	**انظمة متبادلة**
Acetic anhydride	**انـهيدريد استيك**
Benzoic anhydride	**أنـهيدريد بنزويك**
Succinic anhydride	**انـهيدريد سكسينيك**
Phthalic anhydride	**انـهيدريد فثاليك**
Maleic anhydride	**انـهيدريد ماليبك**
Acid anhydrides	**انـهيدريدات الاحماض**
Anomers	**أنوميرات**
Anethole	**أنيثول**
Anisole	**أنيسول**
Aniline	**أنيلين**
Oximes	**اوكزيمات**
Olefins.	**اوليفينات**

Epoxides	إيبوكسيد
Ethylene glycol	ايثلين جليكوك
Geometric isomerism	ايزو ميرزم هندسى
Stereoisomerism	ايزوميرزم فراغى
Constitutional isomerism	ايزوميرزم تركيبى
Structural isomerism	ايزوميرزم تركيبى
Optical isomerism	ايزوميرزم ضوئى
Enol	إينول
Iodoform, test	ايودوفورم . اختبار
Benzenonium ions.	أيونات بنزونيوم
Carbonium ions	أيونات كربونيوم
Paraffins	بارا فينات
Paraldehyde	بارالدهيد
Poptides	ببتيدات
Propylene	بروبيلين
Propionaldehyde	بروبيونا لدهيد

Proteins	بروتينات
Bromoethane	برومو ايثان
Bromobenzene	بروموبنزين
Butanoyl bromide	بروميد بيوتانويل
Polymerization	بلمرة
Pentene	بنتين
Benzaldehyde	بنزالدهيد
Benzamide	بنزاميد
Benzyne	بنزاين
Benzophenone	بنزوفينون
Benzonitrile	بنزونتريل
Benzoin	بنزوين
Benzidine	بنزيدين
Penicillin	بنيسيلين
Polyesters	بولى استرات
Polyamides	بولى اميدات

Pyroxylin	بيروكسيلين
Pyrrole	بيرول
Pyrrolidine	بيروليدين
Pyridine	بيريدين
Butane	بيوتان
Butyronitrile	بيوتيرونتريل
Biuret	بيوريت
Tetracyclin	تتراسيكلين
Ozonization	تحلل اوزونى
Spectroscopy	تحليل طيفى
Williamson synthesis	تخليق وليمسون
Fermentation	تخمر
Dipolar structures	تراكيب ثنائية القطبية
Meso structures	تراكيب ميزو
Trioxane	ترايوكسان
Mutarotation	تعدل الدوران

Cope rearrangement	تعدل كوب
Hofmann rearrangement	تعدل هوفمان
Denaturation	تغير طبيعة البروتينات
Diels-Alder reaction	تفاعل ديلز– الدر
Sandmeycr reaction	تفاعل ساندماير
Wurtz reaction	تفاعل فورتز
Haloform reaction	تفاعل هالوفورم
Displacement reactions	تفاعلات احلال
Substitution reactions	تفاعلات استبدال
Addition reactions	تفاعلات الاضافة
Elimination reactions	تفاعلات انتزاع
Friedel-Crafts reaction	تفاعلات فريديل كرافتس
Nucleophilic reactions	تفاعلات نيوكليوفيلية
Dissociation	تفكك
Aldol condensation	تكاثف ألدول
Claisen condensation	تكاثف كليزن

Pollution	**تلوث**
Symmetry	**تماثل**
Metabolism	**تمثيل غذائى**
coordinate covalent	**تناسقى تساهمى**
Tautomerism	**توموميرزم**
Terramycin	**تيراميسين**
Terpenes	**تيربينات**
Tiflon	**تيفولون**
Trimethlamine.	**ثلاثى مثيل امين**
Diethyl ether	**ثنائى إثيل إثير**
Diamines	**ثنائى امينات**
Diphenyl amine	**ثنائى فينيل مثيل**
Dimethylamine	**ثنائى مثيل امين**
Thiols	**ثيولات**
Gasoline	**جازولين**
Dissymetric molecules	**جزيئات غير متماإثيلة**

Galactose	**جلاكتوز**
Glycylglycine	**جلايسيل جلايسين**
Glycine	**جلايسين**
Glucose	**جلوكوز**
Glyoxal	**جليوكزال**
Guanidine	**جوانيدين**
Fused rings	**حلقات ملتحمة**
n-Caproic acid	**حمض ء– كابرويك**
Adipic acid	**حمض آديبيك**
Aspartic acid	**حمض أسبارتيك**
Acetoacetic acid	**حمض استيتواسيتيك**
Acetic acid	**حمض اسيتيك**
Oxalic acid	**حمض اكزاليك**
Capric acid	**حمض الكبريك**
Indoleacetic acid	**حمض اندول استيك**
Palmitic acid	**حمض بالميتيك**

Pantothenic acid	حمض بانتوثينيك
Propionic acid	حمض بروبيونيك
Picric acid	حمض بكريك
Benzoic acid	حمض بنزويك
Benzenesulfonic acid	حمض بنزين سلفونيك
Pyruvic acid	حمض بيروفيك
Butanoic acid,	حمض بيوتا نويك
Tartaric acid	حمض ترتيك
leriphthalic acid	حمض تيرفثاليك
Glutaric acid	حمض جلوتاريك
Glutamic acid	حمض جلوتاميك
Gluconic acid	حمض جلوكونيك
Glycolic acid	حمض جليكوليك
DNA	حمض ديوكسى ريبوزنيوكليك
Salicylic acid	حمض ساليسيليك
Citric acid.	حمض ستريك
Stearic acid	حمض ستياريك

Succininc acid	**حمض سكسينيك**
Toluic acid	**حمض طوليك**
Valeric acid	**حمض فاليريك**
Phthalic acid	**حمض فثاليك**
Formic acid	**حمض فورميك**
Fumaric acid	**حمض فيوماريك**
Copramic acid	**حمض كارباميك**
Crotonic acid	**حمض كروتونيك**
Chromic acid	**حمض كروميك**
Chloroacetic acid	**حمض كلوروأسيتيك**
Chlorobutyric acid	**حمض كلوروبيوتيريك**
Lactic acid	**حمض لاكتيك**
Laurie acid	**حمض لوريك**
Lewis acid	**حمض لويس**
Malonic acid	**حمض مالونيك**
Malic acid	**حمض مالييك**

Hexanoic acid	حمض هكسانويك
Dimerization	دايمرة
Dienes	دايينات
Dieldrin	دبلدرين
Derlin	درلين
Diazotization	دسترة
Fats	دهون
Specific rotation	دوران نوعى
Decalin.	ديكالين
Asymmetric carbon atoms	ذرات كربون غير متماإثيلة
Carbon tetrachloride	رابع كلوريد كربون
Phenol-formaldehyde resins	راتنجات فينول فورمالدهيد
Epoxy resins	رانتجات إيبوكسى
Octane numbers	رقم الاوكتان
Iodine number	رقم اليود
Coordinate covalent bonds	روابط تناسقية تساهمية

Resorcinol	ريزورسينول
Palm oil	زيت النخيل
Olive oil	زيت زيتون
Oils	زيوت
Drying oils	زيوت سريعة للجفاف
Methyl salicylate	ساليسيلات مثيل
Styrene	ستايرين
Stearine	ستيارين
Cysteine	ستيين
Reducing sugars	سكر مختزل
Sucrose	سكروز
Monosaccharides	سكريات احادية
Oligosaccharides	سكريات اوليجو
Disaccharides	سكريات ثنائية
Polysaccharides	سكريات عديدة
Homologous series	سلسلة متشاكلة

Sulfanilamide	سلفا نيلاميد
Sulfonation	سلفنه
Sorbitol	سوربيتول
Cyanohydrins	سيانوهيدرينات
Cyanides	سيانيدات
Citronellol	سيترونيلول
Cellobiose	سيلوبيوز
Cellophane	سيلوفان
Cellulose	سيليولوز
Cinnamaldehyde	سينامالدهيد
Methyl radical	شق مثيل
Free radicals	شقوق حرة
Waxes	شموع
Soaps	صابون
Azo dyes	صبغات آزو
Structural formulas	صيغ تركيبية

resonance energy	**طاقة التأرجح**
Paints	**طلاءات**
Toluene	**طولوين**
Natural gas	**غاز طبيعى**
Mustard gas	**غاز مسترد(غاز الخردل)**
Valine	**فالين**
Vanillin	**فانيلين**
Vinylacetylene	**فاينايل اسيتيلين**
Fructose	**فركتوز**
Freons	**فريون**
Fluoroalkanes	**فلورو ألكانات**
Formaldehyde	**فورمالدهيد**
Formalin,	**فورمالين**
Formamide	**فورماميد**
Fuchsin	**فوكسين**
Vitamins	**فيتامينات**

Sodium phenoxide	**فينوكسيد صوديوم**
Phenols	**فينولات**
Phenyl acetate	**فينيل اسيتات**
Markownikoffs rule	**قاعدة ماركونيكوف**
Coal tar	**قطران الفحم**
Alkaloids	**قلويدات**
Schiffs bases	**قواعد شيف**
Caprolactam	**كابرولاكتام**
Catechol	**كاتيكول**
Caryophylene	**كاريوفيلين**
Camphor	**كافور**
Ethyl hydrogen sulfate	**كبريتات أثيل هيدروجينية**
Ethyl alcohol	**كحول إثيلى**
Wood alcohol,	**كحول الخشب**
Allyl alcohol	**كحول آليل**
Isobutyl alcohol	**كحول ايزوبيوتيل**

Crotyl alcohol	كحول كروتيل
Lauryl alcohol	كحول لوريل
Absolute alcohol	كحول مطلق
Carbanions	كربانيون
Carboxamide	كربوكساميدات
Carbohydrates	كربوهيدرات
Crotonaldehyde	كروتونالدهيد
Cresol	كريزول
Chloral	كلورال
Chloroethane	كلوروايثان
Chlorobenzene	كلوروبنزين
Acetyl chloride	كلوريد اسيتيل
Benzal chloride	كلوريد بنزال
Benzoyl chloride	كلوريد بنزويل
Vinyl chloride	كلوريد فاينايل
Grignard reagents	كواشف جرينيارد

Coenzymes	**كوانزيمات**
Codeine	**كودايين**
Cocaine	**كوكايين**
Collodion	**كولوديون**
Coumarin	**كومارين**
Ketones	**كيتونات**
Chitin	**كيتين**
Quinolinc	**كينولين**
Quinine	**كينين**
Cubane	**كيوبان**
Cumene	**كيومين**
Lactose	**لاكتوز**
Lactides	**لاكتيدات**
Lysine	**لايسين**
Urea-formaldehyde plastics	**لدائن يوريا – فورما لدهيد**
Lipids	**ليبدات**

Lignin	ليجنين
Diamond	ماس
Maltose	مالتوز
Mannose	مانوز
Methyl phenyl ketone,	مثيل فينيل كيتون
Aryl groups	مجموعات آريل
Alkoxy groups	مجموعات ألكوكسى
Functional groups	مجموعات فعالة
Acetyl group	مجموعة اسيتيل
Acyl group	مجموعة اسيل
Benzoyl group	مجموعة بنزويل
Carboxyl group	مجموعة كربوكسيل
Carbonyl group	مجموعة كربونيل
Methyl group	مجموعة مثيل
Benedict's solution	محلول بنيدكت
Fehlings solution	محلول فهلينج

Azo compounds	مركبات آزو
Amphoteric compounds	مركبات أمفوتيرية
Diazonium compounds	مركبات ديازونيوم
Halogen compounds	مركبات هالوجينية
Antibiotics	مضادات حيوية
Rubber	مطاط
Flavors	مكسبات الطعم (مسببات الطغم)
Natural products	منتجعات طبيعية
Menthol	منثول
Detergents	منظفات
Dextrorotatory substances	مواد يمينية . دوران الضوء
Morphine	مورفين
Methane	ميثان
Methanol	ميثانول
Sodium methoxide	ميثوكسيد صوديوم
Nylon	نايلون

Nitriles	نتريلات
Starch	نشا
Ammonia	نشادر
Optical activity	نشاط ضوئى
Naphthalene	نفثالين
Nitration	نيترة (نترية)
Nitromethane	نيتروميثان
Nicotine	نيكوتين
Aryl halides	هاليدات اريل
Acid halides	هاليدات الاحماض
Heptane	هبتان
Hydrogenation	هدرجة
Thyrotropin-rcleasing hormone, (TRH)	هرمون محررثيروتروبين
Hexane	هكسان
Gels	هلاميات
Halogenation	هلجنة
Chloral hydrate	هيدرات كلورال

Hydrazones	هيدرازون
Hydrazine	هيدرازين
Hydration of alkenes	هيدرة الالكينات
Cyclic hydrocarbons	هيدروكربونات حلقية
Hydroxlamine	هيدروكسيلامين
Hydroquinone	هيدروكينون
Hemiacetals	هيمى اسيتالات
Hemiketals	هيمى كيتالات
Methylmagnesium iodide	يوديد مثيل مغنسيوم
Urea	يوريا
Uridine	يوريدين

الملاحق

الملاحـــــــق

جـــــدول (1) إستخدامات الهاليدات

المركب	الصيغة الكيميائية	الحالة الطبيعية	الاستخدامات
رباعي كلوريد الكربون	CCl_4	سائل	مذيب
كلور فروم	$CHCl_3$	سائل	مذيب ، أستخدم سابقاً كمخدر
أيود وفورم	CHI_3	صلب أصفر	مطهر للجروح وبعض أمراض الجلد
هالو ايثان	$CF_3CH\ Cl\ Br$	غاز	مخدر في العمليات الجراحية
فريون	$CF_2Cl_2.CClF_3$	غازات	يستخدم في التبريد وكغازات دفع في علب المبيدات والعطور ويشك أنه المسبب في ثقب الأوزون
كلوريد الميثيل	CH_3Cl	غاز	مبرد ومخدر طبيعي
بروميد الميثيل	CH_3Br	غاز	مبيد للديدان
كلوريد الايثيل	CH_3CH_2Cl	غاز	مخدر موضعي
تيفلون	$[CF_2\text{-}CF_2]_n$	بلاستيك صمغي	مبلمر ضد التأكسد والصدأ يستخدم كمادة عازلة في أواني الطبخ وصناعة صمامات القلب الاصطناعية

تابع جـــــدول (1) إستخدامات الهاليدات

المركب	الصيغة الكيميائية	الحالة الطبيعية	الاستخدامات
ساران	$[CH_2\text{-}CCl_2]_n$	بلاستيك شفاف	بلاستيك شفاف للف الطعام
فوسجين	ClCOCl	غاز	غاز قاتل يستخدم في الحروب
غاز الخردل	$ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$	غاز	يسبب تهيج الجلد وتقرح الجسم في الحروب
كلوريد الفنسيل	$PHCOCH_2Cl$	غاز	غاز مسيل للدموع
كلوريد الفينيل	$CH_2 = CHCl$	غاز	يستخدم لانتاج مبلمر كلوريد الفينيل PVC
رباعي كلورو ايثين	$Cl_2C = CCl_2$	سائل	مذيب يستخدم في التنظيف الجاف
د . د . ث		صلب	مبيد حشري

جـــدول (2) مقارنة بين درجات غليان بعض الألدهيدات والكيتونات والألكانات ذات الأوزان الجزيئية المتقاربة

الإسم	البناء	الوزن الجزيئي	د . غ م°
أيثان	$CH_3\,CH_3$	30	- 88
فورمالدهيد	HCHO	30	- 21
ميثانول	$CH_3\,OH$	32	65
ع - بيوتان	$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_3$	58	صفر
بروبانا لدهيد	$CH_3\,CH_2\,CHO$	58	49
اسيتون	$CH_3\,COCH_3$	58	56
كحل بروبيل	$CH_3\,CH_2\,CH_2\,OH$	60	97

جـــــدول (3) الخواص الطبيعية لبعض الألدهيدات والكيتونات

الالدهيدات:

الاسم	د. أنصهار °م	د. غليان °م	الذائبة في الماء جرام/ مائة مل ماء
فور مالدهيد	92 -	21 -	يذوب جداً
اسيتالدهيد	-121	20	∞
بروبيونالدهيد	81 -	49	16
بنزالدهيد	26 -	178	0.3
ساليسالدهيد		197	7.1
الكيتونات:			
اسيتون	94 -	56	∞
ميثيل ايثيل كتيون	96 -	80	26
ثنائي ايثيل كيتون		101	5
سايكلو هكسانون		157	2
اسيتو فينون		202	لا يذوب
بنزو فينون		306	لا يذوب

جـــــدول (4) تفاعلات بعض الألدهيدات والكيتونات مع بعض مشتقات الأمونيا

الالدهيد أو الكتيون	مشتق الآمونيا واسمه	الناتج وأسمه
CH_3CHO	NH_2OH هيدروكسيل امين	$CH_3CH=N-OH$ اكسيم
$PhCHO$	NH_2OH	$PhCH=N-OH$
$PhCOCH_3$	NH_2OH	$Ph\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=N-OH$ اسيتو فينون اكسيم
$PhCHO$	NH_2NH_2 هيدرازين	$PhCH=N-NH_2$ بنزالدهيد هيدرازون
$PhCOCH_3$	NH_2NH_2	$Ph\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=N-NH_2$ اسيتو فينون هيدرازون
$PhCHO$	NH_2NHPh فينيل هيدرازون	$PhCH=N-NHPh$ بنزالدهيد فينيل هيدرازون
$PhCOCH_3$	NH_2NHph	$Ph\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=N-NHph$ اسيتو فينون فينيل هيدرازون
$PhCHO$	$NH_2NHCON\text{-}H_2$ سيمي كربازايد	$PhCH=N-NHCONH_2$ بنزالدهيد سيمي كربازون
$PhCOCH_3$	$NH_2NHCONH_2$	$Ph\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=N-NHCONH_2$ اسيتون فينون سيمي كربازون

جـــــدول (5) استخدامات بعض الألدهيدات والكيتونات

الصيغة	الإسم	الإستخدامات
HCHO	فور مالدهيد	في إنتاج الراتنجات مثل : باكيلايت وميلماك واضفاء بعض الخواص مثل(إغسل والبس)على المنسوجات وكمحول مائي لحفظ العينات البيولوجيه وتعقيم أدوات الجراحة.
$CH_3\ CHO$	اسيتالدهيد	يسوق كمبلمر ثلاثي بصيغة سائل (بارا الدهيد) ويستخدم لتحضير العديد
		من المنتجات الكيميائية مثل حمض الخليك والمطاط الصناعي والدهانات المائية.
$Cl_3\ C - CHO$	كلورال	تستخدم كمادة أولية في تصنيع المبيد الحشري د.د.ت وكذلك كمادة منومة.
PhCHO	بنزالدهيد	له رائحة اللوز المر ويستخدم كنكهة في العقاقير الطبية والصبغات.

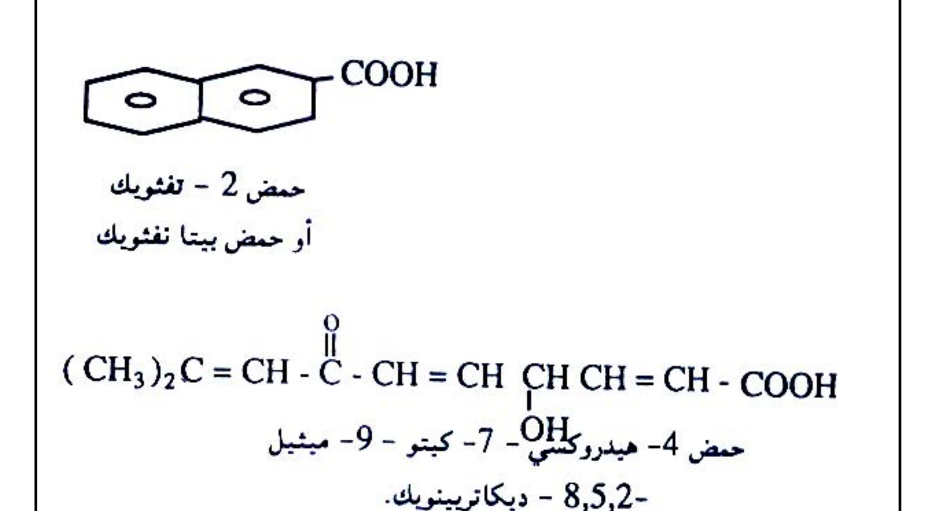
تابع جـــــدول (5) استخدامات بعض الألدهيدات والكيتونات

$PhCH = CH - CHO$	سينا مالدهيد	المكون الرئيسي للقرفة.
	سترال	المكون الرئيسي لليمون
$CH_3 CO CH_3$	اسيتون	يستخدم كمذيب في الدهان والورنيش واسيتات السليلوز.
	كافور	له رائحة نفاذة مميزة يستخدم كطارد للبلغم في عقاقير البرد.
	مسك «مسكون»	مادة يفرزها ذكر الغزال في جبال الهملايا تضاف بتركيزات قليلة إلى العطور غالية الثمن لتثبيت الروائح.
	تيستسيترون	أحد المكونات الرئيسية للهرمون الذكري الذي تنتجه الخصيتان وهو المسؤل عن تطور خواص الذكورة في الرجل.
	جلوكوز «الدهيد»	كربو هيدرات
	فركتوز «كيتون»	كربو هيدرات

جـــــدول (6) تسمية بعض الأحماض الكربوكسيلية

الصيغة	الاسم الشائع	الاسم المنهجي
HCOOH	حمض فورميك	حمض ميثانويك
CH_3COOH	حمض الخليك	حمض ايثانويك
CH_3CH_2COOH	حمض بروبيونيك	حمض بروبانويك
$CH_3CH_2CH_2COOH$	حمض بيوتريك	حمض بيوتانويك
$CH_3CH(Cl)COOH$	——	حمض2-كلوروبروبانويك
$CH_2=CH-COOH$	حمض اكريليك	حمض بروبينويك
(حلقة هكسان حلقي)-COOH		حمض سايكلو هكسان كربوكسيليك
$CH_3-CH(OH)-CH\ COOH$	حمض بيتاهيدروكسي بيوتريك	حمض 3- هيدروكسي بيوتانويك
Cl_3COOH		حمض ثلاثي كلورو الخليك
(حلقة هكسان حلقي، H، COOH، CH_3، H)		حمض م-2-ميثيل سايكلو هكسان كربو كسيليك
$C_6H_5-CH(OH)-COOH$ حمض مندليك حمض الفا- هيدروكسي فينيل أسيتيك		$C_6H_5-CH_2COOH$ حمض فينيل الخليك حمض فينيل ايثانويك

تابع جـــــدول (6) تسمية بعض الأحماض الكربوكسيلية



جـــــدول (7) الصيغ التجريبية وأسماء السكريات الأحادية

عدد ذرات الكربون	الاسم العام	الصيغة التجريبية(*)
2	Diose	$C_2H_4O_2$
3	Triose	$C_3H_6O_3$
4	Tetrose	$C_4H_8O_4$
5	Pentose	$C_5H_{10}O_6$
6	Hexose	$C_6H_{12}O_6$
7	Heptose	$C_7H_{14}O_7$
8	Octose	$C_8H_{16}O_8$

جـــــدول (8) الصيغ التجريبية وأسماء Ketoses , Aldose

الصيغة التجريبية	الـ Aldose (CHO)	Ketose C = 0
$C_2H_40_2$	Glycolaldehyde	
$C_3H_60_3$	Glyceraldehyde	Dihydroxyauetone
$C_4H_80_4$	Erythrose α	Erythrulose
	Threose	
$C_5H_{10}0_5$	Arabinose	Xyloketose
	Xylose	
	Ribose	
	Lyxose	

جـــــدول (9) الأسماء العامة للـــ Ketoses , Aldose

الاسم العام لـ Ketoses	الاسم العام للا Aldoses	الاسم العام للسكريات الاحادية
Ketotriose	Aldotriose	Triose
Ketotetrose	Aldotetrose	Tetrose
Ketopentose	Aldopentose	Pentose
Ketohexose	Aldohexose	Hexose
Ketoheptose	Aldpheptose	Heptose
Ketooctose	Aldo octose	Octose

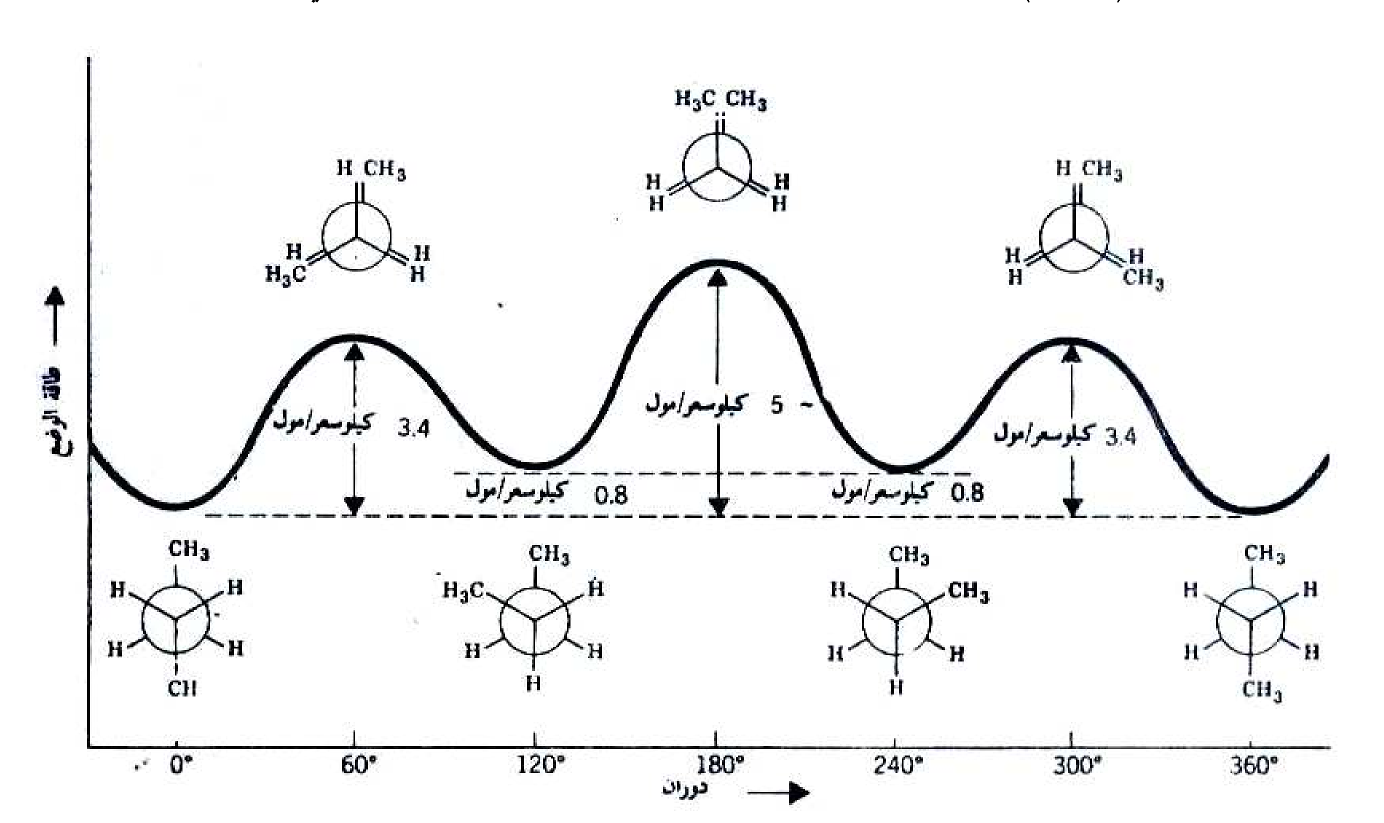
جـــــدول (10) الخواص الفيزيائية لبعض الأمينات

اسم الأمين	درجة الانصهار	درجة الغليان	قابلية الذوبان جم/100 جم ماء	ثابت القاعدية
ميثيل أمين	-92	-6.3	∞	4.5×10^{-4}
ثنائي مثيل أمين	-69	7.5	∞	5.4
ثلاثي مثيل أمين	-17	3	91	0.6
ايثيل أمين	-80	17	∞	5.1
بروبيل أمين الاعتيادي	-83	49	∞	4.1
بيوتيل أمين الاعتيادي	-50	78	عالي الزوبانية	4.8
ايزو بيوتيل أمين	-85	68	∞	3.0
ثانوي بيوتيل أمين	-104	63	∞	4.0
ثالثي بيوتيل أمين	-67	46	∞	5.0
بنزايل أمين	-	185	∞	0.2
أنيلين	-6	184	3.7	4.2×10^{-10}
ميثيل أنيلين	-57	196	قليل الزوبانية	7.1
ثنائي فينيل أمين	-53	302	عديم الزوبانية	0.0006
أورثو – طولويدين	-28	200	1.7	2.6
ميتا طولويدين	-30	203	قليل الزوبانية	5.0
بارا طولويدين	44	200	0.7	12.0

جـــــدول (11) درجات غليان وانصهار بعض من هاليدات الأريل

المركب	درجة الانصهار	درجة الغليان	الأورثو انصهار	الأورثو غليان	الميتا انصهار	الميتا غليان	بارا انصهار	بارا غليان
كلورو بنزين	-45	132	-	-	-	-	-	-
برومو بنزين	-31	156	-	-	-	-	-	-
أيودو بنزين	-31	189	-	-	-	-	-	-
فلورو طولوين	-	-	-	115	-111	115	-	116
كلورو طولوين	-	-	-34	159	-48	162	8	162
برومو طولوين	-	-	-26	182	-40	184	28	185
ثنائي فلورو بنزين	-	-	-34	92	-59	83	-13	89
ثنائي كلورو بنزين	-	-	-17	180	-24	173	52	178
ثنائي برومو بنزين	-	-	6	221	-7	217	87	219
ثنائي أيودو بنزين	-	-	27	287	35	285	129	285

ملحق (12) تغيرات الطاقة الناتجة من الدوران حول رابطة $C\text{-}C_2$ في البيوتان



المراجع

المراجـــــع

1- " **الكيميـــاء العـــضوية** " ج.م نيـــدر – أ. نيـــشفاتال – جـــون ويلـــي ترجمه أ . د احمد مدحت اسلام – 1978.

2- " **الكيمياء العضوية** " ب . بـــافلوف – أ. تيرينيتيـــف – دار ميـــر للطباعـــة والنشر – 1979 .

3- " **الكيمياء العضوية** " د. جرهام سولومونز – ترجمة أ. د عادل احمد جرار – دار جون وايلي – 1980 .

4- " **الكيمياء العضوية** " هارت وشوتر ترجمة د. رعـــد اســـماعيل عبـــد الله – د. اسماعيل بسيوني – د. فؤاد عثمان جامعة بغداد – 1980 .

5- " **الكيمياء العضوية** " ترجمة أ.د. عادل أحمد جرار – دارجون وايلي وأولاده 1990 (الجزء الأول والثاني) .

6- " **المرشد إلي الآلية في الكيمياء العضوية** " ترجمة أ.د. صـــالح القـــادري ، فاروق قنديل – مطبوعات جامعة حلب – سوريا 1991 .

7- " **الكيمياء العضوية الارومانية** " – د. محمد بن ابراهيم – د. سالم بن سالم – د.حمد بن عبد الله – جامعة الملك سعود – 1992 .

8- " **الكيمياء العضوية الاليفانيـــة** " د. عبـــد الله عبـــد الله حجـــازي – جامعـــة الملك سعود – 1993 .

9- " **اساسيات الكيمياء العضوية** " د. محمد أحمد الخضر – دار الافاق – صنعاء – 1995 .

10- " **الكيمياء العضوية** " د. عبد الكريم عيد محمد ، د. حلمي حسن الحسيني ، د. مهدي مجيد الحلي – د. محمد فرج الفلاح – جامعة قار يونس – 1996.

11- " **اسس الكيمياء العضوية** " د. سالم بن سالم الزياب – جامعة الملك سعود – 1996 .

12- " **أسس الكيمياء العضوية من الناحية الميكانيكية** " ترجمة أ.د. أحمد مدحت إسلام – لجون وايلي ، لندن – نيويورك 1997 .

13- " **ميكانيكية التفاعلات العضوية** " د. سالم الشويمان ، د. إبراهيم النجار ، د. حمد اللحيدان – عمارة شئون المكتبات – جامعة الملك سعود – الرياض – 1997 .

14- " **الأسس الالكترونية لميكانيكية التفاعلات العضوية** " أ.د. يوسف لطفي علي – دار الوفاء لدنيا الطباعة والنشر – الأسكندرية 2003 .

15- " **أسس الكيمياء العضوية** " أ. د محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع– 2005 .

16- " **كيمياء المركبات العضوية الفلزية** " أ. د محمد مجدي واصل – دار النشر للجامعات – 2009 .

17- " **مبادئ الكيمياء العضوية** " أ. د محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – 2009 .

18- " Introduction to Organic Chemistry " Streitwieser, A.Jr and Heathcock, C. (2004) Macmillan Publishing Co.Inc, U.S.A .

19- " Organic Chemistry" Wingrove, A.S and Caret, R.L. (2005) Harper and Row, U.S.A .

20- " Introduction of Organic Chemistry " Brown, W.H (2006) Willard Grant Press, U.S.A.

21- " Elements of Organic Chemistry " Zimmerman , H. and Zimmerman , I ,(2007) Benziges Bruce and Glenco Inc. U.S.A.

22- " Organic Chemistry " Morrison, R.T and Boyd, R.V (2008) Allyn and Bacon Inc. U.S.A.


المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويـــــات

تم بحمد الله وعونه